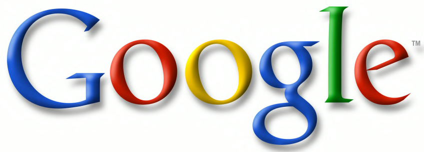
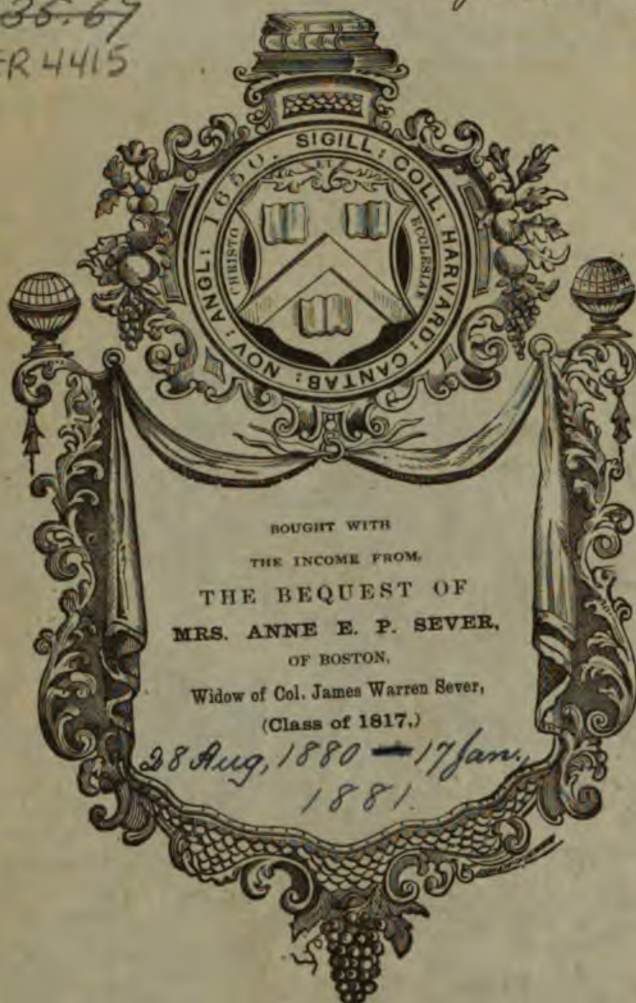



SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE

JAHRESBERICHT

UEBER DIE

FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIETE

DER

REINEN CHEMIE

BEARBEITET IM VEREIN

MIT

DR. AUG. BERNTHSEN, HEIDELBERG, DR. OTTO HEHNER, LONDON, PROF. DR. KARL HEUMANN, ZÜRICH

DR. C. SEUBERT, TÜBINGEN

UND HERAUSGEGEBEN

VON

DR. LUDWIG MEDICUS IN WÜRZBURG

UND

PROFESSOR DR. W. STAEDEL IN TÜBINGEN.

SIEBENTER JAHRGANG. BERICHT FÜR DAS JAHR 1879.

ERSTE HÄLFTE.

TÜBINGEN, 1880.
VERLAG DER H. LAUPP'SCHEN BUCHHANDLUNG.

Ausgegeben im Juli 1880. — Die zweite Hälfte (Schluss) folgt bis September d. J.

Die Herren Verfasser von Abhandlungen etc. werden ersucht Separatabdrücke an die Redaction einzusenden, damit eine allseitige Berücksichtigung der Literatur und eine rasche Bearbeitung derselben ermöglicht werde.

Denjenigen Herren, welche die Redaction seither durch Uebersendung ihrer Abhandlungen in so freundlicher Weise unterstützt haben, sei auf diesem Wege gedankt, da die Einzelbeantwortung der zahlreichen Zusendungen unmöglich ist.

JAHRESBERICHT

UEBER DIE

FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIETE

DER

REINEN CHEMIE

BEARBEITET IM VEREIN

MIT

DR. AUG. BERNTHSEN, DR. OTTO HEHNER, PROF. DR. KARL HEUMANN,
HEIDELBERG LONDON ZÜRICH

DR. C. SEUBERT,
TÜBINGEN

UND HERAUSGEGEBEN

VON

DR LUDWIG MEDICUS IN WÜRZBURG

UND

PROFESSOR DR. W. STAEDEL IN TÜBINGEN.

SIEBENTER JAHRGANG. BERICHT FÜR DAS JAHR 1880.

TÜBINGEN, 1880.
VERLAG DER H. LAUPP'SCHEN BUCHHANDLUNG.

DRUCK VON H. LAUPP IN TÜBINGEN.

Für den vorliegenden Bericht haben bearbeitet:

Unorganische Chemie: Prof. Dr. Karl Heumann.

Organische Chemie: Dr. Karl Seubert (Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe); Dr. A. Bernthsen (Amine, Phosphine etc. etc.); Dr. L. Medicus (Kohlehydrate, Pflanzen- und Thierstoffe); Prof. Dr. W. Staedel (Rest der org. Chemie).

Dr. Otto Hehner sandte Auszüge aus englischen Zeitschriften.

Die Zusammenstellung der Literatur besorgte Dr. L. Medicus.

Der Bericht über theoretische und physikalische Chemie für das Jahr 1879 folgt im nächsten Jahrgang.

Tübingen, November 1880.

INHALTSVERZEICHNISS.

Verzeichniss der im Jahresbericht für reine Chemie (VI. und VII. Jahrgang) berücksichtigten Zeitschriften.

		Abkürzungen in den Citaten [1]).
1)	American Chemical Journal, edited with the aid of chemists at home and abroad by Ira Remsen. — Baltimore Bd. 1, Heft 1—5	Americ. Ch. J.
2)	Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von Fr. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer und J. Volhard. — Leipzig und Heidelberg. Bd. 190—199 200. (Heft 1. 2)	Ann. Ch.
3)	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Bousingault, Regnault, Wurtz, Bertin. — Paris, Serie [5] Bd. 13—18.	Ann. chim. phys.
4)	Archiv der Pharmacie von E. Reichardt. — Halle a. S. Serie [3] Bd. 12—15	Arch. Pharm.
5)	Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle periode. — Genève. Serie [2] Bd. 61—64; Serie [3] Bd. 1. 2	Arch. sc. ph. nat.
6)	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. — Berlin. Bd. 12	Berl. Ber.
7)	Bulletins de l'Académie royale des sciences, des lettres et des beaux arts de Belgique. — Serie [2] Bd. 45—48	Bull. Acad. Belg.
8)	Bulletin de la société chimique de Paris. — Paris. Bd. 29—32	Bull. soc. chim.
9)	Chemisches Centralblatt von R. Arendt. — Leipzig. Jahrgang 1878—1879	C.Bl.
10)	Chemical News, editet by W. Crookes. — London. Bd. 37—40	Ch. News.
11)	The Journal of the Chemical Society of London. — Jahrg. 1878. Bd. 1. 2. Jahrgang 1879 (Bd. 35) Transactions	Ch. Soc. J.
12)	Chemiker-Zeitung, herausgegeben von Krause. — Cöthen. Jahrgang 1879. Nr. 40—52	Ch. Z.
13)	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. — Paris. Bd. 86—89	Compt. rend.
14)	Polytechnisches Journal von E. M. Dingler. — Augsburg. Bd. 227—234	Dingl. pol. J.
15)	Gazzetta chimica italiana. — Palermo. Bd. 8. 9	Gaz. ch. it.
16)	Zeitschrift für Krystallographie. Herausgegeben von P. Groth. — Leipzig. Bd. 2 (Heft 2—6) Bd. 3. 4. (Heft 1. 2)	Groth's Z.

1) Zahlen in [ ] bedeuten Seriennummern, fettgedruckte Zahlen Bändenummern.

17) Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaften, herausgegeben von der medicinisch naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig. Bd. 11 (Heft 3. 4) Bd. 12. 13; Bd. 12 Supplheft. Bd. 13. Supplheft 1. 2 . . . . Jen. Zeitschr.
18) Journal für practische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig. Serie [2] Bd. 17. 18 . . . . . J. p. Ch.
19) Journal für practische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe und E. v. Meyer. — Leipzig. Serie [2] Bd. 19. 20 . . . . J. pr. Ch.
20) Le moniteur scientifique, Journal des sciences pures et appliquées, par le Dr. Quesneville. — Paris. Serie [3] Bd. 8. 9 . . . . Monit. scient.
21) Sitzungsberichte der Kgl. Academie zu München. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse. Jahrgang 1877 (Heft 3), 1878, 1879 . . . . Münch. Ber.
22) Pharmaceutische Zeitschrift für Russland, redigirt von Ed. Rennard. — St. Petersburg. Bd. 17. 18 . . . Pharm. Z. Russl.
23) The London, Edinburgh und Dublin Philosophical Magazine und Journal of Science; conductet by R. Kane und W. Francis. — London. Serie [5] Bd. 5—8 . . Phil. Mag.
24) Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von G. Wiedemann. — Leipzig. Serie [2] Bd. 3—8. Ergänzungsbd 8 Heft 4 . . . . Pogg. Ann.
25) Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von G. und E. Wiedemann. — Leipzig Bd. 2. 3 . . . . Pogg. Beibl.
26) Proceedings of the Royal Society of London. — London. Nr. 184 bis 198 . . . . R. Soc. Proc.
27) American Journal of Sciences and Arts; conductet by B. Sillimann u. J. D. Danna. — New Hawen. Bd. 15. 16 Sill. amer. J.
28) Anzeiger der kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu Wien. Jahrgang 1878 1879 . . . . Wien. Anz.
29) Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Akademie der Wissenschaften zu Wien. Jahrgang 1877 Abtheil. II. Hefte von Juni-December; Jahrgang 1878 Abtheil. II oder Bd. 76, 77 und 78 der Abtheil. II . . . . Wien. Ber.
30) Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden. Bd. 17. 18 . . . . Z. anal. Ch.
31) Zeitschrift für physiologische Chemie unter Mitwirkung vieler Chemiker herausgegeben von F. Hoppe-Seyler. — Strassburg. Bd. 2. 3 . . . . Z. phys. Ch.

UNORGANISCHE CHEMIE.

ALLGEMEINES.

Eine neue *Methode chemisch-mikroskopischer Gestein-Analyse* gründet Emanuel Boricky [1]) auf die Betrachtung der Kryställchen, welche nach dem Verdunsten der durch Kieselfluorwasserstoffsäure erhaltenen Lösung der Substanz hinterbleiben.

Chromometrie nannte G. A. König [2]) eine Methode verschiedene Metalle qualitativ und quantitativ, auch wenn sie gemeinschaftlich mit bestimmten anderen Metallen vorkommen, durch die *Vergleichung* der *Farbe* der *Boraxperle* zu bestimmen. Die Perle wird in einem Platincylinderchen geformt und auf einer Smirgelplatte eben geschliffen. Zur Messung der Farbintensität dienen complementär gefärbte verschiebbare Glaskeile.

Zur *Aufschliessung von Mineralien,* welche schon durch schmelzendes Kaliumhydrosulfat gelöst werden, empfiehlt F. W. Clarke [3]) dem letzteren noch Kochsalz zuzufügen, was die Operation erleichtere.

Das *specif. Gewicht* zahlreicher *anorganischer Salze*, ferner dasjenige von oxalsauren, ameisensauren und citronensauren Salzen wurde von F. W. Clarke [4]) und seinen Schülern bestimmt.

Dampfdichte anorganischer Körper. Der von Victor Meyer und Carl Meyer [5]) zur Bestimmung der Dampfdichte sehr hochsiedender Körper angewandte Apparat erlaubte eine Temperatur von circa 1560° anzuwenden. Bei dieser Temperatur ergab sich für Schwefel die Zahl 2,17 (für S^2 berechnet 2,21); unterhalb der Glühhitze ist die Dichte 6,58, entsprechend S^6 gefunden worden.

Kupferchlorür ergab 7,05 und 6,93, was der Formel Cu^2Cl^2 (ber. 6,84) entspricht. (Quecksilberchlorür und Zinnchlorür entsprechen bekanntlich den einfachen Formeln HgCl und $SnCl^2$.)

---

1) Z. anal. Ch. 18, 95.
2) C. Bl. 1879, 286. Proc. Amer. Phil. Soc. 18.
3) Z. anal. Ch. 18, 572.
4) Berl. Ber. 12, 1398.
5) Berl. Ber. 12, 1112.

Arsenige Säure zeigte genau die Formel As^4O^6, wie schon Mitscherlich gefunden hatte, und zwar sowohl bei 571° wie bei 1560°. Somit ist es unzulässig sie länger als As^2O^3 zu formuliren.

Zinnober ergab, Mitscherlich's Versuch bestätigend, die Dampfdichte 5,39, entsprechend einer Mischung $Hg + Hg + S^2$.

Zinnchlorür [1]) ergab bei 619° und 697° die Formel Sn^2Cl^4. *Chlorzink* lieferte die Formel $ZnCl^2$ beweisende Zahlen bei circa 900°.

Eisenchlorid ergab selbst bei 619° noch die Formel Fe^2Cl^6; bei hoher Temperatur (in Stickstoffatmosphäre) trat Chlorentwicklung ein.

Aluminiumchlorid gab auffallenderweise bei 697° ebenfalls Chlor ab.

Antimonige Säure zeigte sich bei 1560° der Formel Sb^4O^6 entsprechend zusammengesetzt.

Für *Cadmiumbromid* wurde 9,22 und 9,28 erhalten, was der Formel $CdBr^2$ (ber. 9,40) entspricht.

Dieselben Vff. [2]) bestimmten für die Dampfdichte des Quecksilbers bei circa 440° und bei 1567° Zahlen, welche derjenigen für Hg berechneten 6,91 gleichkommen (gef. 6,86, 6,81 und 6,76 [3]). Die Dichte des *Sauerstoffs*, welche in Form von sich später zerlegendem Silberoxyd in den Apparat gebracht wurde, ergab sich bei 1567° constant für O^2, ebenso für Stickstoff zu N^2, für Schwefel zu S^2. Dagegen zeigt *Chlor*, welches in Form von Platinchlorür in den Apparat gebracht wurde, zwar bei circa 620° noch 2,42 und 2,46 (für Cl^2 berechnet: 2,45), bei wenig höherer Temperatur beginnt jedoch eine *Dissociation;* bei 800—1000 erhält man Mittelzahlen, während von 1200° aufwärts (bei 1242°, 1392°, 1567°) die Dichte constant $^2/_3$ des für Cl^2 berechneten Werthes beträgt. Das Molekulargewicht des Chlors, welches bei niederer Temperatur (bis über 600°) 71 beträgt, ist oberhalb 1200° = 47,3.

F. Seelheim [4]) bemerkte hierzu, dass Platin in Chlorgas bei hoher Temperatur sich in Dampf verwandle, was durch die Möglichkeit Platinkrystalle beim Glühen von Platin in Chlorgas zu erhalten, bewiesen sei, und dass also bei jenen Dampfdichtebestimmungen Platingas aufgetreten sei und die Bestimmung beeinträchtigt habe.

Dieser Einwurf wurde jedoch von Victor Meyer [5]) beseitigt,

1) Berl. Ber. **12**, 1282.
2) Berl. Ber. **12**, 1426.
3) Berl. Ber. **12**, 2205.
4) Berl. Ber. **12**, 2066.
5) Berl. Ber. **12**, 2204.

indem er mittheilte, dass das Platin sich quantitativ in dem kleinen Eimerchen in Form eines fest zusammenhängenden Stabes wiederfindet, also von Verflüchtigung nicht die Rede sein kann. Ausserdem ergab ein besonderer Versuch, dass bei 1570° bei äusserst lebhaftem Chlor*strom* von Platin sich nur 1 Proc. während 1 Stunde verflüchtigte. Während des wenige Secunden dauernden Dampfdichteversuches *kann* also überhaupt nur eine unbestimmbare Spur von Platin verflüchtigt werden.

Zur Bestimmung der Dichte solcher Dämpfe, welche bei Glühhitze Porzellan angreifen, verwenden Victor Meyer und H. Züblin [1]) ein Platingefäss von der Gestalt der Glas- oder Porzellangefässe an, welche zu den früheren Versuchen dienten, schlossen aber das Platingefäss in ein beiderseits glasirtes Berliner Porzellanrohr ein, um die Flammengase abzuhalten. Als Beleg diente eine Dampfdichtebestimmung des *Quecksilbers*. Gef. 6,89 und 6,76 statt 6,91 für Hg berechnet.

Ad. Lieben [2]) glaubt, dass die von V. und K. Meyer beobachtete Verminderung der *Dampfdichte des Chlors* bei hoher Temperatur sich noch in anderer Weise erklären lasse, als es von diesen Autoren geschah. Es genüge anzunehmen, dass das Chlor von etwa 700° an einem anderen Ausdehnungsgesetz folgt und dass sein Ausdehnungscoefficient ein wenig grösser sei als bei Stickstoff, Quecksilber etc. Bei hohem Druck folgen die Gase, z. B. Wasserstoff oder Stickstoff nicht dem Mariotte'schen Gesetz, vielleicht liegt bei Chlor eine ähnliche Aenderung des Ausdehnungscoefficienten bei hoher Temperatur vor. Auch könne man annehmen, dass die Molecüle des Chlors (Cl^2) sich spalten in isolirte Atome, wodurch die Dampfdichte halb so gross erschiene; ein Gleichgewichtszustand zwischen Dissociation und Association könne vielleicht bei dem Zerfall der Hälfte der vorhandenen Molecüle eintreten und jene auf $^2/_3$ verminderte Dichte bewirken.

Für *Spectralbeobachtungen* empfahl Hermann W. Vogel [3]) in Ermangelung von Leuchtgas die *Wasserstoffflamme* zu benutzen.

Zur Erkennung von *Kobalt* neben *Nickel* und *Eisenoxyd* empfiehlt Vf. der Lösung Rhodanammon und dann Sodalösung zuzufügen bis zum Auftreten der Rostfarbe und das Filtrat mit einer Mischung gleicher Volumina Amylalkohol und Aether zu schütteln, wobei sich Kobalt durch Blaufärbung der alkoholischen Schicht

1) Berl. Ber. **12**, 2204.
2) Compt. rend. **89**, 353.
3) Berl. Ber. **12**, 2313.

verräth. Nickel färbt mehr grün und das Kobalt ist durch einen charakteristischen Absorptionsstreif zwischen C und D erkennbar. Die Reaction sei sehr empfindlich. Vf. reiht noch einige Bemerkungen über die Spectra anderer Kobalt- und Nickelsalze an.

Indicatoren zur Alkalimetrie etc. *Cochenilletinktur* lässt sich nach O. Schlickum [1]) als Indicator bei der Titrirung der *Phosphorsäure* gebrauchen. Bei Lakmus tritt der Farbenwechsel schon ein, wenn etwa die Hälfte des Wasserstoffs durch Metall gesättigt ist, dagegen ändert sich die gelbe Farbe der Cochenilletinctur in Violettroth um, sobald 1 At. Wasserstoff ersetzt und also zweifachsaures Salz gebildet ist. Belege über die Anwendbarkeit dieser Methode auch bei Gegenwart anderer Säuren etc. sind beigefügt.

Zur Reinigung des *Lakmusfarbstoffs* von unempfindlichen Farbstoffen gab M. Kretschmar [2]) ein Verfahren an.

Statt des Lakmusfarbstoffs, bei welchem der Uebergang von Roth in Blau ohne scharfe Grenze erfolgt, empfiehlt Eduard Freise [3]) eine Blauholztinktur, welche aus 50 gr. Blauholz und 1 Liter Wasser durch Digestion bei 40° C. (etwa einen Tag lang) und Filtration hergestellt wird. Säuren färben gelb, Alkalien blauviolett.

Freie Mineralsäuren und organische Säuren weist Ed. Donath [4]) mit Hülfe von Kaliumbichromat und Jodkalium nach, indem er das durch die abgeschiedene Chromsäure freigemachte Jod durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff isolirt. Dagegen bewirken sauer reagirende anorg. oder organische Salze keine Jodausscheidung, mit Ausnahme von neutralem Eisenoxydsalz.

Chromsaures Blei wird nur durch freie stärkere *Mineralsäuren* zersetzt, nicht aber durch organische Säuren und es lässt sich durch jene Reaction nach dem Kochen mit Bleichromat in Essig noch 0,1 Proc. Schwefelsäure nachweisen.

METALLOIDE.

Wasserstoff. *Vorkommen in Steinsalzlagern.* Das oft in grosser Menge in den Salzbergwerken *Stassfurts* ausströmende Gas (Monate lang brannten über 1 m. hohe Flammen daselbst) wurde von H. Precht [5]) neuerdings untersucht. Er gibt folgende Zusammensetzung an. 93,05 Vol. % H, 0,778 CH^4, 5,804 N, 0,18 CO^2, 0,185 O

1) Arch. Pharm. [3], **15**, 325.
2) Ch. Ztg. **1879**, 682.
3) Ch. Ztg. **1879**, 699.
4) Dingl. pol. J. **233**, 80.
5) Berl. Ber. **12**, 557.

und Spur. CO. Specif. Gew. 0,121—0,133. Das beim Auflösen von Abraumsalzen entweichende Gas (0,1 Vol. % des Salzes) ergab 25,7 Vol. % CO^2, 2,5 CH^4 und 3,8 H. Die kolossale Menge fast reinen Wasserstoffs als Salzeinschluss kann nicht von zersetzten organischen Stoffen herrühren. Vf. hält es für wahrscheinlich, dass sich Eisenchlorür haltige Salze bei der Ablagerung oxydirt und dabei das Wasser zersetzt hätten.

Die bei *Darstellung* von Wasserstoff mittelst Natrium mitunter vorkommenden Explosionen suchte R. Böttger [1]) durch die bekannte Annahme zu erklären, dass zunächst Natriumsuperoxyd entstehe, dessen frei werdender Sauerstoff Knallgas erzeuge.

Zur Prüfung, ob das aus Wasserstoffentwicklungsapparaten entweichende Gas luftfrei ist, stülpt M. Rosenfeld [2]) eine Pipette über das Ausströmungsrohr und entzündet die aufgefangene Gasprobe. (Andere nehmen ein Reagenzrohr. Ref.)

Reinigung der Gase. Nach A. Lionet [3]) hält Kupferoxyd schon in der Kälte alle Verunreinigungen des Wasserstoffs ausser Kohlenwasserstoffen zurück.

Ein Verfahren zur absorptiometrischen *Bestimmung des Wasserstoffs* in Gasgemischen gründete Walther Hempel [4]) auf das Verhalten des mit Palladiumoxydul überzogenen Palladiumschwamms zu Wasserstoff. Die Wegnahme des letzteren geschieht theils durch Verbrennung, theils durch Occlusion. Bezüglich des Verfahrens s. die citirte, mit Abbildung des Apparats versehene Quelle.

Die von W. Henry [5]) gemachte Angabe, dass aus einem Gemisch von H, CO, CH^4 und O durch Ueberleiten über erhitzten Palladiumschwamm der H und das CO allein verbrannt werden, hat Walther Hempel [6]) zur gasanalytischen Bestimmung des *Wasserstoffs* neben Sumpfgas benutzt, wobei der Palladiumschwamm sich in einer durch Wasser gekühlten Röhre befinden muss. Belege sind beigefügt.

Die *Wärmecapacität* (Atomwärme) des mit Palladium legirten *Wasserstoffs* wurde von N. Beketoff [7]) zu 5,88 gefunden, also sehr nahe derjenigen des Silbers und Kupfers.

Vf. schliesst weiterhin aus seinem Versuch, dass sehr wahr-

---

1) Berl. Ber. **12**, 2187.
2) C.Bl. 1879, 291.
3) Compt. rend. **89**, 440. Arch. Pharm. [3], **15**, 563.
4) Berl. Ber. **12**, 636.
5) Annals of Philos. **25**, 428.
6) Berl. Ber. **12**, 1006.
7) Bull. soc. chim. **31**, 197. Berl. Ber. **12**, 686.

scheinlich die den Elementen eigene *chemische Bewegung* in keiner directen Abhängigkeit von ihrer Wärmebewegung steht.

Nascirender Wasserstoff ruft bei seiner Oxydation nach Versuchen von F. Hoppe-Seyler [1]) lebhafte *Oxydationserscheinungen* hervor, welche eine Erregung des anwesenden Sauerstoffs beweisen. Mit Wasserstoff beladenes Palladium vermag in einer Sauerstoffatmosphäre Jodkalium zu zerlegen, Indigo gelb zu färben, und Ammoniak zu Ammoniumnitrit zu oxydiren. Benzol wird beim Schütteln mit Wasserstoffpalladium und Wasser oxydirt, wobei Phenol nachgewiesen werden konnte, Toluol gab Benzoesäure und selbst Stickstoff scheint zu salpetriger Säure oxydirt zu werden. — Pyrogallussäure mit Aetzkali und Luft geschüttelt soll nach E. Baumann Ammoniak zu salpetriger Säure oxydiren. Natrium theilweise mit Petroläther bedeckt, oxydirte die zuerst entstehenden Alkohole zu Fettsäuren, worunter Capronsäure nachgewiesen wurde.

Allotropie. Die Mittheilungen D. Tommasi's über allotropische Zustände des Wasserstoffs enthalten nach Julius Thomsen [2]) einige wesentliche, elementare Irrthümer, welche die Folgerungen unhaltbar machen.

Im Anschluss an früher von denselben veröffentlichten Untersuchungen [3]) zeigen J. H. Gladstone und A. Tribe [4]) die *Analogie zwischen Wasserstoff in statu nascenti, und Wasserstoff im occludirten Zustand.* 68 procentige *Salpetersäure* electrolytisch zersetzt liefert, je nach der Stärke des Stromes Stickoxyd, oder Wasserstoff. Occludirter Wasserstoff, in Form von Wasserstoff-Platin oder Wasserstoff-Palladium reducirt Salpetersäure ohne Wasserstoffentwicklung. Nascirender Wasserstoff zerlegt 98 procentige Schwefelsäure zu Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff bei sehr geringer Stromstärke mit Auftreten von SO^2. Palladiumwasserstoff, mit H^2SO^4 gibt stets SO^2, ebenso Platinwasserstoff.

Durch die Entladung des *electrischen Effluviums* wird nach Berthelot [5]) *Knallgas* nicht vereinigt, selbst nicht bei starker Spannung, wobei doch bedeutende Mengen von Ozon entstehen. Wasserdampf wird durch jenes Effluvium auch nicht zersetzt; H^2O^2 nicht gebildet.

Wasser. L. Weber [6]) fand bei verschiedenen Prüfungsme-

---

1) Berl. Ber. **12**, 1551. Z. phys. Ch. **1**, 396.
2) Berl. Ber. **12**, 2030. Vgl. Art.: Physik. Chem. dies. Bds.
3) Ch. Soc. J. 1878. 306.
4) Ch. Soc. J. 1879. 172.
5) Compt. rend. **88**, 50. Ann. chim. phys. [5], **17**, 142.
6) Dingl. pol. J. **232**, 485.

thoden 4,09, 4,14 und 4,08 ° C. als diejenige Temperatur, bei welcher das Wasser seine grösste Dichtigkeit besitzt.

Zersetzung des Wassers durch gewisse Metalloide. C. F. Cross und A. Higgin [1]). Schwefel, auch wenn absolut rein, zersetzt siedendes Wasser, und noch leichter bei 150—160° unter Bildung von SO^2 und SH^2. Selen und Tellur und amorpher Phosphor sind bei 160° fast ohne Wirkung, gewöhnlicher Phosphor, beim Ausschluss der Luft ohne jegliche Wirkung. Brom bildet HBr und Sauerstoff.

Luftgehalt des Meerwassers. Hercules Tornöe [2]) theilte zahlreiche Analysen der in Meerwasser von verschiedener Tiefe aufgelösten Luft mit, welche gelegentlich der norwegischen Nordmeerexpedition gesammelt worden war. Vf. widmete der Kohlensäurebestimmung im Seewasser eine fernere Abhandlung [3]).

Wasserstoffsuperoxyd hält sich nach R. Böttger [4]) im völlig säurefreien Zustand monatelang und kann anhaltend der Siedehitze ausgesetzt werden, ohne an Wirksamkeit zu verlieren, da es auch dann noch intensive Reactionen zeige.

Wasserstoffsuperoxydlösungen gewinnen sehr an Haltbarkeit, wenn man, nach G. R. Davis [5]) ein wenig Aether zusetzt. Davis benutzt H^2O^2 vielfach in analytischen Operationen, wie zur Oxydation von schweflig- und unterschwefligsauren Salzen in Rohsoda, zur Oxydation von Eisenoxydulsalzen etc. Es bietet den grossen Vortheil vor anderen Oxydationsmitteln dar, dass ein Ueberschuss ohne allen hinderlichen Einfluss ist.

Die *quantitativen Bestimmungsmethoden* des Wasserstoffsuperoxyds besprach Em. Schöne [6]) und verbesserte [7]) einige Druckfehler in seiner Tabelle [8]) über den Wasserstoffsuperoxydgehalt der Luft.

Em. Schöne [9]) prüfte ferner die widersprechenden Angaben früherer Forscher über das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu *Jodkalium,* und fand, dass reines H^2O^2 aus KJ Jod ausscheidet und kaustisches Kali bildet. Je verdünnter die Lösungen sind, um so langsamer vollzieht sich die Reaction; bei Mitwirkung von Eisenvitriol wird jedoch momentan die tiefste erreichbare Färbung erzielt. Die Reaction ist stets von *Sauerstoffentwicklung* begleitet, was seither noch Niemand beobachtet hatte.

---

1) Ch. Soc. J. 1879. 249.
2) J. pr. Ch. **19**, 401.
3) J. pr. Ch. **20**, 44.
4) Jahresb. phys Ver. Frankfurt. 1879. Pharm. Z. Russl. **18**, 623.
5) Ch. News **39**, 221.
6) Z. anal. Ch. **18**, 133.
7) Berl. Ber. **12**, 346.
8) Berl. Ber. **11**, 561.
9) Ann. Ch. **195**, 228.

Aus den Versuchen ergibt sich, dass die Wirkung des Jodkaliums auf das Superoxyd im Wesentlichen eine katalytische ist, d. h. dass das erstere das Wasserstoffsuperoxyd veranlasst, sich in Wasser und Sauerstoff zu zersetzen, während es selbst nur zu einem sehr kleinen Theil, dessen Menge im Verhältniss zur Wirkung unbedeutend ist, eine erkennbare Veränderung erleidet. Vf. erklärt diese Katalyse durch die beim Auflösen des Jodkaliums erfolgende partielle *Dissociation* desselben in HJ und KOH. Letzteres wird durch H^2O^2 zu Dioxyd und ersteres unter Jodausscheidung oxydirt; das frei gewordene Jod zersetze das K^2O^2 nach der festgestellten Reaction $K^2O^2 + J^2 = 2KJ + O^2$. Hierdurch wird das Jodkalium wieder regenerirt und seine »katalytische« Wirkung auf H^2O^2 beginnt von Neuem.

Die von Engler und Nasse beobachtete Zerstörung des H^2O^2 unter Sauerstoffentwicklung durch $CaCl^2$ oder KCl wurde von den Beobachtern als in der wasserentziehenden Kraft der Salze begründet angesehen.

Schöne erklärt den Vorgang jedoch ganz analog der »katalytischen Wirkung des Jodkaliums und nimmt hierbei z. B. bei Sulfaten die intermediäre Bildung einer höheren Sauerstoffverbindung des Schwefels, SO^4, zu Hülfe.

Die vorliegenden Angaben über das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu *Thalliumoxydul* stimmen nicht unter einander überein; Em. Schöne [1]) stellte daher zahlreiche Versuche über dieses Thema an. Wasserstoffsuperoxydlösung mit Thalliumoxydullösung bis zu stark alkalischer Reaction versetzt, gab unter Sauerstoffentwicklung einen bleibenden braunen Niederschlag. Die erhaltene Mischung wurde durch alkalische Guajakharzlösung gebläut. Thalliumoxyd wirkt auf eine *saure* Wasserstoffsuperoxydlösung unter gegenseitiger Reduction ein, wobei aus beiden Substanzen gleiche Mengen an Sauerstoff ausgeschieden werden. Auf *neutrale* Wasserstoffsuperoxydlösung wirkt Thalliumoxyd dagegen im Wesentlichen »katalytisch«, da nur diejenige Sauerstoffmenge erhalten wird, welche bei der Reduction des H^2O^2 zu H^2O frei wird, doch wurde als Nebenreaction eine geringe Menge Thalliumoxydul gebildet.

Die Oxyde des Thalliums werden also wie die des Mn und Pb in alkalischer Flüssigkeit höher oxydirt, (die höheren Oxyde) in saurer Lösung reducirt.

Thalliumpapier, d. h. mit 6procentiger Thalliumhydroxydul-

1) Ann. Ch. **196**, 58.

lösung getränktes Papier, wird durch dampfförmiges (abdunstendes) Wasserstoffsuperoxyd *gebräunt*, die Anwesenheit von Ozon in der Luft kann also *nicht* mit Thalliumpapier erkannt werden.

Dass Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd *wesentlich* eine katalytische Wirkung auf neutrales H^2O^2 ausüben und nur den Sauerstoff des letzteren entwickeln, wird durch weitere Versuche dargethan. Thénard's Beobachtung, dass bei Anwendung concentrirten Wasserstoffsuperoxyds eine völlige Reduction des PbO^2 zu PbO eintrete, schreibt Vf. der bedeutenden Wärmeentwicklung zu, die für sich allein genügend sei, das Bleisuperoxyd zu zersetzen.

Das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu *Ozon* prüfte Em. Schöne [1]) ebenfalls in eingehender Weise und wandte im Gegensatz zu Brodie reine Lösungen von H^2O^2 an und constatirte zunächst durch besondere Versuche, dass der Ozongehalt eines trockenen Gases bei Berührung mit Wasser sich bedeutend vermindert; dass dann fernerhin bei weiterem Contact mit Wasser der Ozongehalt nur langsam weiter abnimmt und dass bei der Verwandlung feuchten Ozons in Sauerstoff (bei Zimmertemperatur) sich sein Volumen im Verhältniss 2 : 3 ausdehnt. Die unter vielen Vorsichtsmassregeln ausgeführten Titrationen und Gasvolumbestimmungen ergaben für neutrale Wasserstoffsuperoxydlösungen dasselbe, was Brodie für alkalische gefunden hat, dass nämlich bei der gegenseitigen Zersetzung von Ozon und H^2O^2 *beide gleichviel Sauerstoff verlieren*, und dass das ozonisirte Gas sich bei der Zersetzung um ein Volum ausdehnt, welches gleich der Summe der von beiden Körpern abgegebenen Sauerstoffvolume ist. Der Prozess wird also nach der Gleichung $H^2O^2 + O^3 = H^2O + 2O^2$ auszudrücken sein.

Versuche über die *Einwirkung von Chlor auf* H^2O^2, beide in wässeriger Lösung, ergaben, dass die entwickelte Sauerstoffmenge das Doppelte derjenigen beträgt, welche das H^2O^2 mehr als Wasser enthält. Der Chlorgeruch verschwindet, dagegen ist ein schwacher Geruch ähnlich demjenigen unterchloriger Säure zu bemerken. Der Prozess verläuft nach der Gleichung $H^2O^2 + Cl^2 = 2HCl + O^2$, geringe Abweichungen lassen sich durch die nebensächliche Bildung von unterchloriger Säure erklären.

Bei sehr eingehenden Versuchen über die *Electrolyse von Wasserstoffsuperoxydlösung* gelangte Em. Schöne [2]) zu dem Resultat, dass das H^2O^2 weder Leiter noch Electrolyt ist und dass bei der Electrolyse nur das Wasser (resp. die zugefügte Säure) zerlegt wird;

1) Ann. Ch. 196, 239. 2) Ann. Ch. 197, 137.

die Zersetzung des Superoxyds sei eine Folge eines secundären Prozesses, wobei die entwickelten Gase, H und O, auf das H^2O^2 *reducirend* einwirken. Ferner ist aus den Versuchen zu schliessen, dass bei der *Electrolyse des Wassers kein Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird.*

Chlor. *Zusammengesetztheit.* Schröder [1]) glaubt die Uebereinstimmung der Stere des Sauerstoffs mit derjenigen des Chlor, Broms und Jods, deute darauf hin, dass die Halogene sauerstoffhaltig seien.

Zur *Trennung* und *Bestimmung* von *Chlor*, *Brom* und *Jod* fällt Antony Guyard [2]) das Jod mit Natriumbisulfit und Kupfersulfat, treibt das Brom im Filtrat durch Chromsäure aus und bestimmt das Chlor nach der Reduction der übermässig zugesetzten Chromsäure durch Natriumsulfit mittelst Silbernitrat. Belege fehlen.

Chlorwasserstoffsäure. Die bei 110° constant siedende wässrige Salzsäure von der Zusammensetzung $HCl + 8H^2O$ ergab nach Arthur Calm [3]) 0,65 und 0,70 als Dampfdichte (*Bineau:* 0,69); ihr Dampf ist also ein Gemenge von 9 Molekülen.

Die blaue Flamme, welche beobachtet wird, wenn *Kochsalz* oder andere Chloride in ein Kohlenfeuer geworfen werden, ist nach A. Percy Smith [4]) durch das Auftreten von HCl bedingt.

Chlor und Metallbromide. A. Potilitzin [5]) prüfte das Verhalten des trockenen Chlors zu wasserfreien Metallbromiden. Auf KBr, $HgBr^2$ und AgBr beginnt die Reaction allmählig bei gewöhnlicher Temperatur, geht jedoch selbst nach langer Einwirkung nur bis zu einer gewissen Grenze; bei $BaBr^2$ und $SrBr^2$ tritt sie erst gegen 100° ein. Feuchtigkeit erleichtert die Reaction.

Aus KBr und NaBr kann durch stundenlanges Erhitzen im trockenen Sauerstoffstrom nur spurenweise das Haloid verdrängt werden, während diess bei $CaCl^2$, $CaBr^2$, $BaBr^2$ und $SrBr^2$ bedeutend leichter geschieht und zwar in einem den Atomgewichten der Metalle umgekehrt proportionalen Sinn. Ebenso können aus $CdCl^2$, $PbCl^2$, $CdBr^2$ und $PbBr^2$ die Haloide leicht durch Sauerstoff verdrängt werden.

Reduction von Chloriden. A. Potilitzin [6]) benutzte die Reducirbarkeit von *Chlor- und Bromblei* oder *-cadmium* beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Vorlesungsversuchen und zur Argumentation gegen die Theorie der prädisponirenden Verwandtschaft,

1) Berl. Ber. **12,** 2185.
2) Bull. soc. chim. **31,** 301.
3) Berl. Ber. **12,** 614.
4) Ch. News. **39,** 141.
5) Berl. Ber. **12,** 695. 697.
6) Berl. Ber. **12,** 2170.

nach welcher die Arbeit durch die entbundene Wärmemenge gemessen wird. Auch Sauerstoff treibt aus schmelzendem *Chlorlithium* leicht Chlor aus.

Hypochlorite und *Hyposulfit* oder *Ammoniak.* Als Antichlor wurde von Fordos und Gélis das Natriumhyposulfit empfohlen, welches nach der Gleichung $Na^2S^2O^3 + 8Cl + 5H^2O = Na^2SO^4 + SO^4H^2 + 8HCl$ wirke, doch wurde auch von anderer Seite angegeben, es scheide sich Schwefel aus, wobei natürlich nur ¼ des Chlors gebunden würde, welches die erste Gleichung verlangt. G. Lunge [1]) stellte directe Versuche hierüber mit titrirter Natriumhypochloritlösung an, konnte aber keine constanten Resultate erhalten. Es trat bei Zusatz überschüssiger Natriumhyposulfitlösung Geruch nach H^2S und Schwefelabscheidung ein. Die anfangs alkalische Flüssigkeit wurde nach einigem Stehen stark sauer; bei Anwendung überschüssigen Chlornatrons ebenfalls und es trat Chlorgeruch auf. Unter allen Umständen bei verschiedener Verdünnung und Temperatur wurden von 1 Mol. Hyposulfit weniger als 1 At. Chlor gebunden; also beträgt die Wirkung des ersteren nicht einmal den 8ten Theil der von Fordos und Gélis angegebenen Menge.

Ammoniak, welches Kolb als Antichlor vorschlug, ist, da es sehr unvollkommen wirkt und selbst im Ueberschuss angewandt, erst nach mehrstündigem Stehen oder Kochen das Chlor bindet, nicht als Antichlor zu gebrauchen. Zwischen Gélis und Lunge entspann sich hierauf eine Discussion [2]).

Unterchlorigsäure-Anhydrid, Sdp. 19—20°. B. Aronheim [3]).

Chlorate. Nach Antony Guyard [4]) zersetzt eine gesättigte siedende Oxalsäurelösung die Lösungen der Chlorate, Bromate und Jodate unter Entwicklung von Cl, Br resp. J. Bromate werden theilweise schon in der Kälte zersetzt. In Gemischen werden die Chlorate zuerst, dann die Bromate, zuletzt die Jodate zerlegt. Vf. versuchte dieses Verhalten für qualitativ analytische Zwecke anwendbar zu machen.

Zur *Bestimmung des Kaliumchlorats* in Harn etc. reducirt O. Hehner [5]) durch Erhitzen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure und fällt durch Silberlösung.

Brom. Ueber die *Gewinnung des Broms* aus Mutterlaugen in amerikanischen Fabriken gab Henry S. Wellcome [6]) nähere Auskunft.

1) Berl. Ber. **12**, 404. Monit. scient. [3], **9**, 673.
2) Monit. scient. [3], **9**, 1219.
3) Berl. Ber. **12**, 27. Anm. 2.
4) Bull. soc. chim. **31**, 299.
5) Ph. Z. f. Russl. **18**, 469.
6) Monit. scient. [3], **9**, 905.

Der *Erstarrungspunkt des Broms,* welcher seither verschieden angegeben wurde, liegt nach Jul. Philipp [1]) zwischen — 7,2 bis — 7,3°. Jodgehalt erhöhte den Gefrierpunkt unwesentlich, Chlorgehalt (3—4%) erniedrigte ihn bedeutend, so dass es bei — 15° noch nicht fest wurde. Das feste Brom ist braun und hat muschlichen Bruch, erhält jedoch an der Luft eine graue jodähnliche Farbe.

Brom wird von *Kieselguhr* nach Frank [2]) sehr stark aufgesaugt und ist in solcher Form für die Versendung und manche Anwendungen besonders geeignet.

Zur *Darstellung* gasförmiger *Brom-* und *Jodwasserstoffsäure* empfahl G. Bruylants [3]) *Copaivaöl* mit Brom oder Jod am Rückflusskühler zu erhitzen. Zu 60 gr. Oel werden tropfenweise 20 gr. Brom zugelassen, worauf man erwärmt bis die Gasentwicklung wieder nachlässt; dann werden nach dem Erkalten von Neuem 20 gr. Brom eingetröpfelt u. s. f. bis schliesslich 150 gr. Brom verbraucht sind. Diese ergaben 142 gr. HBr.

Bei *Jodwasserstoff* wird analog verfahren. 60 gr. Oel, 150 gr. Jod in Portionen zu je 20 gr. ergeben 145—150 gr. HJ.

Die bei 126° siedende wässrige *Bromwasserstoffsäure* zeigte nach Arthur Calm [4]) die *Dampfdichte* 1,03 und 1,00; entspricht also einem Gemenge von 6 Molekülen gemäss der Formel $HBr + 5H^2O$.

Ueberbromsäure. Die von H. Kämmerer s. Z. behauptete Bildung von Ueberbromsäure aus Ueberchlorsäure und Brom war schon von verschiedenen Seiten angezweifelt worden. Da indess nicht genau nach Kämmerer's Angabe verfahren worden war, so wiederholte Guido Wolfram [5]) den Versuch und liess Brom in eine Retorte eintreten, in welcher Kaliumhyperchlorat mit rauchender Schwefelsäure erhitzt wurde. Die Bromdämpfe verschwanden sofort, aber das Destillat, welches wesentlich die von Kämmerer angegebenen Eigenschaften der Ueberbromsäure zeigte, bestand nur aus Ueberchlorsäure und Schwefelsäure und enthielt keine Spur von Ueberbromsäure. Das Verschwinden des Broms dürfte auf die Bildung von Chlorbrom zurückzuführen sein, da Ueberchlorsäure beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure in Chlor und Sauerstoff zerlegt wird.

---

1) Berl. Ber. **12,** 1424.
2) Berl. Ber. **12,** 2186.
3) Berl. Ber. **12,** 2059. Bull. Acad. Belg. [2], **47,** 767.
4) Berl. Ber. **12,** 614.
5) Ann. Ch. **198,** 95.

Jod. *Jodometrie.* J. Pellieux und E. Allary [1]) begründen eine Methode der Jodometrie auf die Anwendung einer Bromlösung von constantem Wirkungswerth, als solche dient die Lösung von 2 gr. des Gemisches aus $5NaBr + NaBrO^3$, welches durch Sättigen von Natronlauge mit Brom und Eindampfen erhalten wird. Durch Salzsäure wird hieraus eine constante Menge Brom in Freiheit gesetzt, welches dann aus der Jodkaliumlösung Jod ausscheidet. Ueber die Ausführung des Verfahrens sei auf die Quelle verwiesen. Belege fehlen.

Zur *Darstellung von Jodwasserstoffsäure* empfahl Winkler [2]) das Jod in Schwefelkohlenstoff zu lösen und in die mit Wasser überschichtete Lösung Schwefelwasserstoffgas bis zur Entfärbung des Schwefelkohlenstoffs einzuleiten.

Jodwasserstoff. Die *zersetzende Wirkung des Sonnenlichtes,* des electrischen und des Magnesiumlichtes auf mit Schwefelsäure vermischte Jodkaliumlösungen bei Luftzutritt wurde von Albert R. Leeds [3]) durch quantitative Versuche geprüft. Auch Cadmiumjodid, und Salzsäure wurden in gleicher Weise geprüft. Die Resultate sind durch Curven dargestellt. Nur bei Gegenwart von Luft findet Jodausscheidung statt, welche mit der Grösse der exponirten Oberfläche wächst. Auch der Einfluss gefärbter Medien, welche die Lichtstrahlen zu passiren hatten, wurde geprüft und dabei gefunden, dass das gelbe Medium (Kaliumchromat) relativ mehr active Strahlen vom electrischen Lichte absorbirt, als vom Sonnenlicht.

Jodchloride. Die Existenz des von Kämmerer [4]) beschriebenen *Jodtetrachlorids* wird von J. B. Hannay [5]) bestritten. Derselbe konnte durch Sättigen von Jodtrichloid mit Chlor unter keinen Umständen JCl^4, sondern stets nur JCl^3 erhalten. Wurde jedoch ICl^3 mit flüssigem Chlor behandelt, so resultirte eine Flüssigkeit, welche Jod und Chlor im Verhältnisse JCl^5 enthielt. Es erscheint jedoch eine offene Frage, ob diese Flüssigkeit überhaupt eine chemische Verbindung, oder eine Lösung von Cl in JCl^3 war.

Die *Zusammensetzung des sog. Jodstickstoffs* ist von verschiedenen Beobachtern als NI^3, NHI^2; NH^2I; NH^3NI^3, NH^34NI^3, angegeben worden. Stellt man die Verbindung durch Behandeln von aus Alkohol durch Wasser gefälltem sehr fein zertheiltem Jodes bei 0° mit einer gesättigten wässerigen Ammoniaklösung und Aus-

1) Bull. soc. chim. **32**, 273.
2) Ph. Z. Russl. **18**, 655.
3) Phil. Mag. [5], **7**, 393.
4) J. pr. Chem. **88**, 83.
5) Ch. Soc. J. 1879. 169.

waschen des erhaltenen Produktes mit kaltem Alkohol und Aether dar, so hat dieselbe nach J. W. Mallet [1]) eine der Formel NI^3 sehr nahe entsprechende Zusammensetzung. Für je ein Atom Stickstoff fand derselbe z. B. 2,94, 2,98 und 2,89 Atome Jod. Bei Anwendung von schwächerer Ammoniaklösung bei 23° enthielt das Product auf 1 Atom N nur 2,47 und 2,61 Atome Jod, und nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen mit Alkohol und Aether nur 2,10 und 2,08 Atome Jod. Mallet glaubt daher, dass die von verschiedenen Chemikern erhaltenen Resultate einfach durch theilweise Zersetzung der Verbindung zu erklären seien.

Fluor. *Volumetrische Bestimmung der Flusssäure*, nach S. L. Penfield [2]). Die Fluorverbindung wird mit SiO^2 und Schwefelsäure behandelt, das gebildete Fluorsilicium durch eine aus gleichen Volumen Chlorkaliumlösung und Alkohol bestehende Lösung geleitet, und die durch Niederfallen von Kieselfluorkalium gebildete Salzsäure alkalimetrisch bestimmt. Belegresultate zufriedenstellend.

Das *Verhalten fluorhaltiger Silicate*, besonders des *Topases* und *Glimmers* in der *hohen Temperatur* des Porzellanofens studirte C. Rammelsberg [3]) und gelangte zu dem Ergebniss, dass aus Topas das Fluor vollständig entfernt werden kann, sowie dass dasselbe nicht bloss als $SiFl^4$, wie man glaubte, sondern theils frei, d. h. in Folge anwesenden Wassers als HFl entweicht, theils als Kieselfluormetall. Die mit Fluor verbunden gewesenen Elemente K, Li, Mg, Fe, Al und Si bleiben als Oxyde zurück. Dies spricht für die Ansicht, dass das Fluor in jenen Silicaten in derselben Art wie der Sauerstoff enthalten ist.

Sauerstoff. Albert R. Leeds [4]) bestimmte den *Sauerstoffgehalt der Luft* zu verschiedenen Tageszeiten und an verschiedenen Orten. Minim. 20,821, Maxim. 21,029. Ferner beschrieb Vf. einen kleinen *Apparat zur Ozonerzeugung* mittelst Electrolyse sauren Wassers und beantwortete die Frage, ob *Jodkalium* durch den electrischen Funken allein oder erst durch das entstehende Ozon zersetzt werde, dahin, dass wahrscheinlich letzteres der Fall sei.

Die zur Bestimmung des *in Wasser gelösten Sauerstoffs* seither empfohlenen Methoden beschrieben Ferd. Tiemann und C. Preusse [5]) nochmals ausführlich mit Beifügung von Zeichnungen und einer kritischen Besprechung.

---

1) Ch. News. **39**, 259. Amer. Ch. J. **1**, 4.
2) Ch. News, **39**, 179. aus Amer. Ch. J. **1**, 27.
3) Wiedem. Ann. Phys. **7**, 146. Berl. Monatsber. 1879, 253.
4) Monit. scient. [3], **9**, 103.
5) Berl. Ber. **12**, 1768.

Ozon. Albert R. Leeds [1]) bedient sich zur *Ozonerzeugung* einer oder mehrerer Glocken, unter welchen sich Phosphor befindet, der jedoch statt mit Wasser wie bei dem gewöhnlichen Verfahren, hier durch eine Mischung von Kaliumdichromatlösung mit Schwefelsäure benetzt ist. Hierdurch bleibt der Phosphor rein und die Ozonbildung wird reichlicher und constanter. Als Verbindungsmittel wurden statt Kautschuk Röhren aus »Kerite« verwendet, welche von Day in einer dem Ozon widerstehenden Qualität hergestellt werde.

Durch Titrirungen der ozonisirten Luft wurde festgestellt, dass bei Anwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit das Maximum an Ozon (1 Mgr. pro Liter oder 0,55 cc) bei etwa 25 ° C. erhalten wurde, bei Anwendung von Dichromatwirkung bei 24° aber 1,86 Mgrm. oder 0,87 cc pro Liter. Passirte die durchgesaugte Luft 2 mit Phosphor beschickte Glocken, so ergab sich ein um 25% höherer Maximalbetrag an Ozon; auch construirte Vf. einen aus 3 Glocken combinirten Apparat. Unter 6° wird wahrscheinlich kein Ozon entwickelt und möglicherweise auch über 38° nicht.

Obgleich der erhaltene Maximalbetrag 2,5 Mgr. Ozon pro Liter Luft wenig übersteigt, so lasse sich die Ozonmenge unbegrenzt (?) vermehren, da man den Ozonator mit einer Tag und Nacht wirkenden Pumpe verbinden und wirken lassen könne.

Vergleichende Untersuchung über die Wirksamkeit der verschiedenen Ozondarstellungsapparaten führte A. R. Leeds [2]) aus. Mit Wright's Apparat [3]) konnten höchstens 0,76 Mgr. Ozon per Liter des gebrauchten Sauerstoffs erhalten werden, mit Houzeau's [4]) 3,9 Mgrm., mit Boillot's [5]) 2,77 Mgrm., von Babo's [6]) 9,15; Siemen's [7]), Leissler's Modification bis zu 23,65 Mgr. Leeds schlägt nun eine weitere Verbesserung dieses Instrumentes vor, mit Hülfe deren er nicht weniger wie 72 Mgr. per Liter, oder ungefähr 5 Procente des angewendeten Sauerstoffs zu ozonisiren im Stande war.

Den Einfluss der Temperatur auf die Erzeugung des Ozons mittelst Phosphor hat Albert R. Leeds [8]) eingehend untersucht und gefunden, dass die grösste Menge bei 24—25° erhalten wird, einerlei, ob der Phosphor mit Wasser, chromsaurem Kalium oder

1) Ann. Ch. **198**, 30.
2) Ch. News. **40**, 246.
3) Am. Journ. Sc. [3], IV, 29.
4) Compt. rend. 74, 256.
5) Compt. rend. 75. p. 214.
6) Ann. Ch. Ph. Suppl. I. 299.
7) Pogg. Ann. **102**, 120.
8) Ch. News. **39**, 157.

Schwefelsäure befeuchtet wurde. Unter 6° ist die Erzeugung fast null, über 24° nimmt sie rasch ab.

Auch nach Böttger[1]) ist es vortheilhaft bei der Ozondarstellung den Phosphor mit Kaliumbichromatlösung zu bedecken statt mit Wasser.

Während der *Krystallisation der Jodsäure* soll nach H. H. Croft[2]) *Ozon* auftreten. A. R. Leeds[3]) bestreitet dies und ist der Ansicht, dass die erhaltenen auf Ozon deutenden Reactionen einer in Croft's Lösung enthaltenen Spur von Chlor oder Stickoxyd zuzuschreiben seien. Nach Waschen mit Wasser zeigte über krystallisirende Jodsäure streichende Luft keine Spur von Ozonreaction.

Löslichkeit in Wasser. Die Frage, ob Ozon als solches in Wasser löslich sei, wurde verschieden beurtheilt. Albert R. Leeds[4]) beschrieb nun einige Versuche, welche für die von Carius behauptete Löslichkeit des Ozons sprechen.

R. Böttger[5]) erhielt bei Wiederholung des Versuchs von *Jeremin* beim Einleiten von electrisch erzeugtem Ozon in *Oxalsäurelösung* keine ozonhaltige Flüssigkeit, wohl aber als Phosphor zur Hälfte in Oxalsäurelösung einige Zeit lang eingetaucht war. Dabei enthielt die Flüssigkeit aber gleichzeitig *Wasserstoffsuperoxyd.*

Die *Einwirkung des Ozons auf edle Metalle* bildete den Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung von Alessandro Volta[6]), welche sich wesentlich mit den galvanischen Polarisationserscheinungen beschäftigt. Angewandt wurde feuchtes und trocknes Ozon und die Metalle Silber, Gold, Palladium (Wasserstoffpalladium) und Quecksilber. Trockenes Ozon wirkt nicht auf Silber. Gold, Platin und Palladium werden auch von feuchtem Gas nicht angegriffen.

Die *ozonisirenden Eigenschaften* der *ätherischen Oele* Aldehyde, Parfüms, Petroleum etc. behandelte G. Bellucci[7]). Vf. fand, dass im Lichte und auch nach erfolgter Insolation die Ozonisation intensiver ist.

J. Schiel[8]) erklärt die Oxydation von unter Petroleum aufbewahrten Alkalimetallen als Folge der Ozonificirung des Luftsauerstoffs und Uebertragung durch den Kohlenwasserstoff. Benzol,

1) Berl. Ber. **12**, 2187.
2) Ch. News **25**, 87.
3) Ch. News **40**, 257.
4) Berl. Ber. **12**, 1831.
5) Jahresb. phys. Ver. Frankfurt. 1879. Ph. Z. f. Russl. **18**, 747.
6) Gaz. ch. it. **9**, 521. Berl. Ber. **13**, 203.
7) Berl. Ber. **12**, 1699.
8) Berl. Ber. **12**, 507.

Petroläther, Petroleum, Lavendelöl und Terpentinöl bilden eine Reihe von *Ozonificatoren* mit zunehmender Wirksamkeit. Auch Bleispähne und Eisen oxydiren sich unter Petroleum in einigen Wochen zu Oxyd, wenn die Verstöpselung eine capillare ist. Thallium hielt sich dagegen jahrelang blank unter Wasser, welches mit einem Tropfen Petroleum geschüttelt worden war.

Die bleichende Wirkung des Terpentinöls rührt nach Böttger[1]) nicht von Ozon, sondern von Wasserstoffsuperoxyd her, was aus der Blaufärbung jodcadmiumhaltiger Stärkelösung, welche dem mit Aether und Wasser vermischten Oel zugefügt wird, bei Zusatz eines Eisenvitriolkrystalls geschlossen wird.

Verschiedene Metalle, (Pb, Zn, Sn, Cu, Mg, Na) lösen sich wie Engler[2]), eine Angabe Macadam's bestätigend, fand, in Petroleum, wenn dasselbe mit der Luft in Berührung ist, wobei saure Verbindungen aus demselben entstehen. Auch findet sich eine oft beträchtliche Menge ungelöstes Oxyd vor. Vf. glaubt nicht an die Anwesenheit von H^2O^2 und verwirft auch die übliche Erklärung solcher Vorgänge durch die Ozonisirung des Sauerstoffs.

Schwefel. Zur vollkommenen *Gewinnung des Schwefels* aus *Zinkblende* empfiehlt Landsberg[3]) die Blende mit Kalk und Kohle zu reduciren und aus dem Rückstand auf nassem Weg nach der Schaffner-Helbig'schen Methode den Schwefel niederzuschlagen.

Zur *Gewinnung des Schwefels* im Grossen destillirt Gerlach[4]) denselben mit überhitztem Wasserdampf.

Zur *Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen* zersetzen M. Schaffner und W. Helbig[5]) das Schwefelcalcium durch Chlormagnesium, und zerlegen den H^2S durch SO^2 bei Anwesenheit von Chlorcalcium oder Chlormagnesiumlösung, welche bewirken sollen, dass der Prozess nach der Gleichung $2H^2S + SO^2 = 3S + 2H^2O$ glatt verläuft. Das Chlormagnesium wird wieder regenerirt.

Die Abscheidung des Schwefels nach dem Verfahren von Schaffner und Helbig aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure wurde von J. Stingl und Th. Morawski[6]) eingehend studirt. Schwefelcalciumlösung gab bei Zusatz von Chlormagnesium schwache

1) Pol. Notizbl. 1879, No. 17.
2) Berl. Ber. **12**, 2186. Ber. d. Versamml. deutsch. Naturforscher. Baden 1879.
3) C.Bl. 1879, 302. B. u. Hüttenm. Ztg. **38**, 104.
4) Ch. Ztg. 1879, 593.
5) Berl. Ber. **12**, 707.
6) Dingl. pol. Z. **234**, 184. J. pr. Ch. **20**, 76.

H^2S Entwicklung und Ausscheidung eines flockigen Niederschlags, welcher ein *Magnesiumpolysulfid* Mg^4S^5, zu sein scheint. Vf. nehmen im Gegensatz zu Weldon, Schaffner und Spring an, dass Pentathionsäure bei jener Reaction entstehe und zwar um so mehr, je concentrirter die Lösung ist und je rascher man arbeitet. Kalium- und Bariumsalze scheiden den Schwefel in plastischer Form, Calcium, Magnesium- und Natriumsalze in Flocken aus. Die auffallende Wirkung der Salzlösungen bei der Abscheidung des Schwefels wird durch ihre grössere Dichte erklärt.

Trikliner Schwefel. Friedel [1]) erhielt in einem Bad siedenden Schwefels zufällig trikline Schwefelkrystalle, die sich jedoch schnell umwandelten.

Die *Bestimmung des Schwefels* in Roheisen, Stahl, Erzen und Brennmaterialien führt A. Rollet [2]) in Creuzot in der Art aus, dass die Substanz in einem Gemenge aus Wasserstoff und Kohlensäure im Porzellanrohr geglüht wird, wobei aller Schwefel als Schwefelwasserstoff entweiche. Derselbe wird in ammoniakalischer Silberlösung aufgefangen und als Schwefelsilber gewogen. Die anwesende Kohlensäure soll auch den Schwefel der durch Wasserstoff allein nicht zersetzbaren Sulfide aus den Erzen austreiben.

Auch in Gasen soll sich der Schwefel auf ähnliche Weise bestimmen lassen. Analytische Ergebnisse sind beigefügt, doch keine Controlbestimmungen nach anderen Methoden.

Für die Schwefelbestimmungsmethode, welche Fahlberg und Iles angaben, reclamirten B. Delachanal und A. Mermet [3]) die Priorität. C. Fahlberg und M. W. Iles [4]) wiesen jedoch diese Prioritätsansprüche zurück.

Zur *Bestimmung des Schwefels in Pyrit* etc. erhitzt Albert Colsan [5]) das Mineral in einer Verbrennungsröhre im *Sauerstoffstrom* und leitet das Gas in titrirte Natronlauge. Belege fehlen.

Zur *Schwefelbestimmung in Steinkohle* erhitzt T. Nakamura [6]) die gepulverte Kohle mit kohlensaurem Natrium einige Zeit lang, bis sich das zuerst gebildete Schwefelnatrium zu Sulfat oxydirt hat. Letzteres wird wie gewöhnlich bestimmt.

Schwefelwasserstoff. Bildung. Dass sich beim Kochen von gereinigten Schwefelblumen mit Wasser etwas Schwefelwasserstoff

---

1) Bull. soc. chim. **32**, 114.
2) Dingl. pol. J. **233**, 124.
3) Bull. soc. chim. **32**, 50, 114.
4) Berl. Ber. **12**, 2303.
5) Bull. soc. chim. **32**, 115.
6) Ch. Soc. J. Dec. 1879. 785.

bildet, wurde von Cross und Higgin [1]) als neue Beobachtung mitgetheilt. Selen, Tellur und Phosphor wirken nur höchst unbedeutend.

Darstellung arsenfreien Schwefelwasserstoffs. Da Schwefeleisen und auch die angewandten Säuren sehr häufig *Arsen* enthalten, so ist nach Robert Otto [2]) die Anwendung völlig reiner Materialien bei forensischen Untersuchungen zur Darstellung des Schwefelwasserstoffs durchaus nöthig. Otto empfiehlt Schwefelcalcium (durch Glühen von Gyps mit Kohle hergestellt) durch Salzsäure zu zersetzen.

Das *Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Salzlösungen* schwerer Metalle besprach Delffs [3]) und erwähnte, dass in ameisensaurer Lösung nur Zink, nicht Co, Ni, Fe und Mn gefällt werden. Letzteres werde auch in Lösungen höherer Fettsäuren nicht niedergeschlagen. Bei Gegenwart von essigsaurem Natrium fällt H^2S zunächst vollständig das Kobalt, später das Nickel, so dass man diese Metalle in solcher Weise rein erhalten kann.

Die Reactionen bemüht sich Vf. durch eine electrochemische Spannungsreihe zu erklären, worauf von Babo [4]) antwortet.

Metallsulfide und *Wasser.* Ph. de Clermont und J. Frommel [5]) brachten in ausführlicher Abhandlung Beweise für die Ansicht, dass die Metallsulfide sich beim Kochen mit Wasser dissociiren und bereits vor der Dissociation sich im Zustande von Hydrosulfiden befinden. S. auch Jahresb. f. Ch. 1878.

Schwefelchlorür. Ueber die Constitution des Schwefelchlorürs, welches von Carius als Sulfochlorthionyl seiner Darstellbarkeit aus P^2S^5 und $SOCl^2$ nach, angesehen wurde, hat Hugo Prinz [6]) zahlreiche Versuche ausgeführt. Durch Einwirkung des Schwefelchlorürs auf Schwefligsäuregas konnte kein Thionylchlorid erhalten werden, ebensowenig mit Sb^2O^3, As^2O^3, Sb^2O^5, As^2O^5, SeO^2. Phosphorigsäure-, Phosphorsäure-, Borsäure- und Kieselsäure-Anhydrid blieben z. Th. selbst bei höherer Temperatur unter Druck ohne jede Einwirkung. Thionylchlorid, durch Einleiten von SO^2 zu PCl^5 und Rectificiren dargestellt (wobei aus 500 gr. PCl^5 110 gr. reines zwischen 76—78° destillirendes $SOCl^2$ erhalten wurden), lieferte beim Erhitzen mit Schwefel im geschlossenen Rohr auf 150° S^2Cl^2 und SO^2, was sich auf verschiedene Art erklären lässt. Da Schwefel

1) Arch. Pharm. [3], 15, 171.
2) Berl. Ber. 12, 215.
3) Berl. Ber. 12, 2182.
4) Berl. Ber. 12, 2183.
5) Ann. chim. phys. [5], 18, 189.
6) Jen. Zeitschr. 13, Suppl. 82.

mit Phosphoroxychlorid, Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Aethylalkohol und Essigsäure-Anhydrid keine fassbaren Reactionsproducte lieferte, so findet also keine Substitution des Sauerstoffs in Oxychloriden etc. durch Schwefel statt. Thionylchlorid und Sb^2S^3 lieferten $SbCl^3$, S und SO^2; mit P^2S^5 gab Phosphoroxychlorid $PSCl^3$, SO^2 und S, was mit Carius' Resultat, wonach S^2Cl^2 entstünde nicht übereinstimmt. Die Einwirkung des *Selens* auf Thionylchlorid ergab SO^2, Se^2Cl^2 und S^2Cl^2, und spricht also wie alle übrigen Reactionen dafür, dass das Thionylchlorid sich verhält wie Schwefeltetrachlorid und Schwefligsäureanhydrid.

Für die Carius'sche Auffassung liegt also *kein Beweis* vor. Thionylchlorid und H^2S gab HCl, SO^2 und S. Sulfurylhydroxylchlorid und H^2S gab H^2SO^4, HCl, S^2Cl^2 und S. Schwefligsäure-Aethyläther zersetzte sich bei 200° in SO^2 und Aether. Thionylchlorid und Aethylsulfid gaben das von Böttger erhaltene Resultat, mit Natriummercaptid entstand Aethylbisulfid, SO^2, HCl, NaCl, S und C. Aethylsulfonchlorid und Natriummercaptid ergab dieselben Producte. Schwefelaethyloxyd $(C^2H^5)^2SO$ gab beim Erhitzen mit Schwefel auf 180° keine Einwirkung. Alle letztgenannten Versuche hatten den Zweck verfolgt, eine Verbindung des Schwefels mit Schwefel zu bewirken, doch wurden nur negative Resultate erhalten.

Schweflige Säure. Bildung. J. Moritz[1]) fand, dass bei 20—30° aus pulverisirtem, lebende Weintrauben bedeckendem Schwefel schweflige Säure entsteht, was die Wirkung des Schwefelns als Mittel gegen die sog. Traubenkrankheit erklärt.

Das reine, eisfreie, bei +14° schmelzende *Schwefligsäurehydrat* besitzt nach A. Geuther[2]) im Widerspruch mit anderen Autoren die Formel $SO^3H^2 + 6H^2O$.

Saures schwefligsaures Kalium wird nach demselben Vf.[3]) bei 190° in *unterschwefligsaures* und *schwefelsaures* Salz verwandelt; bei stärkerem Erhitzen hinterbleibt braunes Polysulfid.

Pyroschwefligsaures Kalium, $K^2S^2O^5$, erleidet die gleiche Umwandlung, selbst bei längerem Aufbewahren.

Normales Sulfit gibt erst bei Glühhitze Sulfat und braunes Polysulfid.

Die Arbeit Friedr. Clausnitzer's[4]) über *Schwefel- und Selenoxychloride* wurde schon früher[5]) erwähnt.

---

1) Berl. Ber. **12**, 1938.
2) Jen. Zeitsch. **13**, Suppl. 133.
3) Jen. Zeitsch. **13**, Suppl. 134.
4) Ann. Ch. **196**, 265.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 25.

Thionsäuren. Durch Einwirkung von *Jod auf Bariumhyposulfit* sollen nach Maumené [1]) seiner Theorie nach *sieben* Säuren ausser der Tetrathionsäure entstehen, von welchen er zwei dargestellt habe: S^2O^8 und S^6O^8 (Anhydride). Die zweite Säure erhalte man leicht beim Mischen von 3 Mol. Bariumsalz mit 4 At. Jod. Das Gemisch wird filtrirt und das auf dem Trichter bleibende Salz mit Alkohol gewaschen, worauf es rein sei und die Formel BaS^6O^9 besitze.

W. Spring's [2]) Untersuchung, welche Beweise bringt, dass alle Versuche zur Darstellung der Pentathionsäure nur Tentrathionsäure liefern und dass eine Pentathionsäure bis jetzt unbekannt ist, wurde früher erwähnt [3]).

F. Kessler [4]) machte einige Bemerkungen dazu.

Gegenüber der Spring'schen Arbeit, welche die Nichtexistenz der *Pentathionsäure* behauptet, machte E. Pfeiffer [5]) auf Versuche von Wackenroder und Pfeiffer aufmerksam, welche Spring noch nicht widerlegt hätte.

Unterschwefelsäure. Vergebliche Versuche, saure Salze oder Aethersäuren der Unterschwefelsäure zu gewinnen, liessen H. Kolbe [6]) schliessen, dass diese Säure *einbasisch* ist und der Schwefel in ihr *fünfwerthig* sein müsse.

Unterschwefelsaures Natrium und Silber, Trithionsaures Kalium. Krystallbeschreibung von H. Baker [7]).

Schwefelsäure-Anhydrid. Bildung. Bei der Verbrennung von Schwefel in trocknem Sauerstoff beobachtete Schützenberger [8]) (es ist nicht näher angegeben, in welcher Weise. Ref.) die Bildung von Schwefelsäure-Anhydrid und wahrscheinlich auch von *Unterschwefelsäure.*

Zur *Darstellung von Schwefelsäure-Anhydrid* nach dem A. Winkler'schen Prinzip gab Will. Stevens Squire [9]) eine genauere Beschreibung seiner Apparate.

Clemens Winkler [10]) verwendet für denselben Zweck als Contactsubstanz Stoffe wie Cr^2O^3, CuO etc., welche ebenso wie Platin auf Asbest, Schlackenwolle, Infusorienerde etc. niedergeschlagen werden.

1) Compt. rend. **89**, 422.
2) Ann. Ch. **199**, 97.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1878. 23.
4) Ann. Ch. **200**, 256.
5) Arch. Pharm. [3], **14**, 334.
6) J. pr. Ch. **19**, 485.
7) Groth. Z. **3**, 629.
8) Bull. soc. chim. **32**, 610.
9) Berl. Ber. **12**, 709.
10) Berl. Ber. **12**, 709. Dingl. pol. J. **233**, 142.

R. Messel und W. Majers [1]) leiten die Verbrennungsgase von Pyriten durch Schwefelsäure zur Absorption des SO^3.

J. A. W. Wolters [2]) änderte sein Verfahren zur Darstellung von SO^3 dahin ab, dass das nach dem Erhitzen hinterbleibende Doppelsalz nach dem Pulvern direct mit Schwefelsäure behandelt wird, wobei zunächst Wasser und später Anhydrid entweicht. Dem zurückbleibenden Salz komme die Formel $Na_SO^4_Mg_SO^4_Na$ zu.

Die schon oft untersuchte *Einwirkung concentrirter und verdünnter Schwefelsäure auf Kupfer* wurde von Spencer Pickering [3]) nochmals in höchst eingehender Weise geprüft. Die Abhandlung enthält eine Menge Details und analytische Resultate, auf welche hier verwiesen werden muss. Die Reaction wird im Wesentlichen durch die Gleichung $5Cu + 4H^2SO^4 = Cu^2S + 3CuSO^4 + 4H^2O$ ausgedrückt.

Die Endreaction bei der volumetrischen Bestimmung der Schwefelsäure, des Tannins etc. überhaupt solchen Methoden, bei welchen weisse Niederschläge entstehen, wird nach Arthur G. Haddock [4]) leicht beobachtet, wenn man das gebräuchliche Tüpfeln auf einem Spiegel anstatt einer gewöhnlichen auf schwarzem Grunde liegenden Glassplatte vornimmt.

Doppelsulfate. A. Etard [5]) stellte verschiedene Doppelsalze von Sesquisulfaten her, indem er die gemischte Lösung der betreffenden Sesquisulfate in wenig heissem Wasser mit viel concentrirter Schwefelsäure bis zur Entstehung eines Krystallniederschlages erhitzte. Manganoxydulsalz wird durch Zusatz von Salpetersäure in Oxydsalz überführt, was nur in Schwefelsäurelösung bei Gegenwart eines anderen Sesquisulfats möglich ist. Die Niederschläge werden zunächst mit Schwefelsäure, dann mit Eisessig und zuletzt mit Alkohol gewaschen. Dargestellt sind die Doppelsulfate; $Al^2Fe^2(SO^4)^6 \cdot SO^4H^2$; $Cr^2Fe^2(SO^4)^6 \cdot SO^4H^2$; $Cr^2Fe^2(SO^4)^6$; $Mn^2Fe^2(SO^4)^6$; $Cr^2Mn^2(SO^4)^6 \cdot 2SO^4H^2$; $Cr^2Al^2(SO^4)^6 \cdot SO^4H^2$; $Cr^2Al^2(SO^4)^6$; $2[Al^2(SO^4)^3] \cdot Mn^2(SO^4)^3$; $Cr^2Cr^2(SO^4)^6 \cdot SO^4H^2$.

Selen. *Vorkommen. Trennung von Tellur.* Letts [6]) fand Auflösungsrückstände käuflichen Wismuth's *Selen-*, *Tellur-*, *Silber-* und *Gold*haltig.

Die Oppenheim'sche Methode Selen von Tellur durch Schmelzen

1) Berl. Ber. **12**, 860.
2) Berl. Ber. **12**, 1221. Dingl. pol. J. **233**, 429.
3) Monit. scient. **9**, 588. Journ. of Chem. Soc. 1878.
4) Ch. News **39**, 156.
5) Bull. soc. chim. **31**, 200.
6) Arch. Pharm. [3], **15**, 377. Pharm. Journ. and Transact. **8**, 405.

mit Cyankalium zu trennen sei ungenau. Aus der Lösung der Schmelze werde durch einen Luftstrom nur das Tellur gefällt.

Die Einwirkung des Selen's auf *Metallsulfide* bei höherer Temperatur prüfte Potilitzin[1]) an Cu^2S, Ag^2S und PbS bei circa 600—700°. Es wurde aus Ag^2S 66,21; 68,80 und 68,66 Proc.; aus Cu^2S 48,01, aus PbS 65,72 und 55,51 Proc. S verdrängt.

Selenwasserstoffgas wird nach Berthelot[2]) durch Quecksilber allmählig unter Bildung von Quecksilberselenür Hg^2Se zersetzt. Bei *Schwefelwasserstoff* findet dieser Vorgang nicht in ähnlicher Weise statt, was sich daraus erklärt, dass bei seiner Bildung Wärme *entwickelt* wird.

Alle diejenigen sonst vergleichbaren ähnlichen Verbindungen, zersetzen sich um so leichter, je weniger Wärmeentwicklung bei ihrer Bildung eintritt.

Selensäure kann nach C. H. Cameron[3]) die Schwefelsäure in Pflanzen theilweise ersetzen, und ist ohne nachtheiligen Einfluss auf deren Wachsthum.

Selenmineralien. Fr. Pisani[4]) beschrieb folgende Selenide aus den Cordillieren: (PbCu)Se und $(PbCu)^3Se^2$.

Ein 5 Proc. Selen haltendes Mineral von Fahlun wurde von Th. Nordström[5]) untersucht.

Tellur. W. L. Wills[6]) bestimmte das *Atomgewicht des Tellurs* durch Oxydation des Tellurs mit Salpetersäure, im Mittel von 5 Versuchen zu 127,80; durch Oxydation mit Königswasser (4 Versuche) 129,907; aus der Analyse des Brom-Tellur-Kaliums (K^2TeBr^6) (5 Versuche) 126,83.

Stickstoff. *Volumetrische Bestimmung.* Wilhelm Hankó[7]) beschrieb einen von Anton Fleischer und Nemes construirten Apparat zur Aufsammlung des Stickstoffs bei der Dumas'schen Elementaranalyse über Kalilauge, statt über Quecksilber. Der Apparat setzt die Dichtheit mehrerer Hähne etc. voraus.

Ammoniak. Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoffgehalt der Moorsubstanzen (H. Grouwen[8])).

Zur Herstellung von *Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft* construirte James Pellat Rickman[9]) einen Apparat, in welchem

1) Berl. Ber. **12**, 697.
2) Compt. rend. **89**, 684. Ann. chim. phys. [5], **18**, 397.
3) Chem. News **39**, 343.
4) Compt. rend. **88**, 391.
5) Berl. Ber. **12**, 1723.
6) Ch. Soc. J. 1879. 704.
7) Berl. Ber. **12**, 451.
8) Dingl. pol. J. **234**, 385.
9) Berl. Ber. **12**, 2389.

Dampf und Luft gemischt über Coaks, geleitet werden, welche auf 550° erhitzt sind.

Ammoniak und Schwefelwasserstoff resp. Chlorwasserstoff. Die Krystalle, welche sich beim Durchleiten von H^2S durch Ammoniaklösung in den Fortleitungsröhren verdichten, sind $(NH^4)^2S$, wie E. J. Maumené [1]) fand; bei 0° werden diese Krystalle durch sehr concentrirtes Ammoniak in die Verbindung $(NH^3)^6H^2S$ verwandelt. Die »Theorie« des Vf's. lässt 8 ähnliche Verbindungen voraussehen, welche sich noch unter einander zu unzähligen Verbindungen vereinigen könnten. Zwischen NH^3 und HCl herrsche ein ähnliches Verhältniss.

Hydroxylamin. Zur quantitativen Bestimmung des Hydroxylamins versetzt man nach W. Meyeringh [2]) die Lösung mit Magnesia oder Natriumphosphat und Jodüberschuss und titrirt das Jod zurück. Der Prozess verläuft nach der Gleichung $2NH^3O + 2J^2 = N^2O + H^2O + 4HJ$.

Stickoxydul. Die *physiologischen Wirkungen*, welche frühere Beobachter beim Einathmen von Stickoxydulgas wahrnahmen, erwähnte A. Winkler [3]) in einem kurzen Referat und beschrieb dann das von der Firma Ash in London, Berlin etc. angewandte Verfahren zur Gewinnung des Gases. Das Gas wird unter 50 Atm. Druck in eiserne oder kupferne Flaschen gebracht und so versendet. Der Preis beträgt 8,8 Pfg. für 1 Liter. Vf. schilderte dann eingehender die Ausführung der Narcotisirung und besprach den Versuch von Otto Schür in Berlin *Stickoxydulwasser* als Anaestheticum zu benutzen.

Stickoxyd. Durch Sättigen von Eisenoxydullösungen mit Stickoxyd bei verschiedenen Temperaturen erhielt J. Gay [4]) Lösungen, welche je nach der Temperatur verschiedene, aber bestimmte Molecülverhältnisse zwischen Eisensalz und Stickoxyd zeigten. Es scheinen besondere Dissociationsvorgänge bei der Absorption thätig zu sein.

Bildung von Stickstoffoxyden etc. Wills [5]) erhielt beim Durchschlagen der Funken einer 60 Grove'sche Elemente zählenden Batterie durch die Luft per Stunde 0,55 gr. Salpetersäure.

Stickstoffoxyde unter den Verbrennungsproducten (Wright [6])).

---

1) Compt. rend. **89**, 506.
2) Berl. Ber. **10**, 1940. Z. anal. Ch. **18**, 345.
3) Dingl. pol. J. **231**, 368.
4) Compt. rend. **89**, 410.
5) Arch. Pharm. [3], **15**, 370.
6) Ch. Soc. J. 1879, 42; Jahresber. f. r. Ch. 1878, 31.

Ed. Schaer[1]) machte im Anschluss an Schönbein's Arbeiten Mittheilung über die Bildung von Nitriten und erwähnt speciell, dass Ammoniumnitrit sich bilde bei Einwirkung von Ozon auf Ammoniak, so z. B. wenn mit Ammoniaklösung getränkte Baumwolle in ein von der Sonne beschienenes Gefäss gehängt wird, auf dessen Boden sich Citronessenz oder gewisse ätherische Oele befinden.

Alkalilaugen können das Ammoniak nicht ersetzen, die Nitritbildung erfolgt also nicht auf Kosten des Stickstoffs der Luft.

A. von Lösecke[2]) stellte einige Versuche an, die während des *Verdunstens von Wasser* von diesem aufgenommenen Mengen an salpetrigsaurem Ammoniak zu bestimmen. Letzteres tritt nur beim Einkochen des Wassers in verschlossenen Gefässen nicht auf.

Die von E. Reichardt und Hünefeld beobachtete Bildung von salpetriger Säure beim *Schütteln von Luft mit Wasser*, in welchem Manganhydroxyd und Magnesiumcarbonat suspendirt ist, wird von Grete[3]) bestritten, welcher bei Anwendung reiner Materialien keine Reaction auf salpetrige Säure erhalten konnte.

Salpetrige Säure. Die reiche Oxydation des aus salpetriger Säure durch Reduction entwickelten Stickoxyds lässt sich nach J. Volhard[4]) als Vorlesungsversuch zeigen, indem man zu einer, sehr verdünnte Jodkaliumlösung, Salzsäure, Stärkekleister und einige Tropfen Kaliumnitritlösung enthaltenden Flüssigkeit aus einer Quetschhahnbürette rasch verd. schweflige Säure bis zur Entfärbung zufliessen lässt, worauf alsbald von der Oberfläche herab auf's Neue Bläuung eintritt.

Eine höchst empfindliche *Reaction auf salpetrige Säure* gründet Peter Griess[5]) auf das Verhalten derselben zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten *Sulfanilsäurelösung* bei etwa 10 Minuten später erfolgendem Zusatz einiger Tropfen einer durch Thierkohle entfärbten Naphtylaminsulfatlösung; es tritt intensive Rothfärbung ein.

Colorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure in Trinkwasser mittelst Metadiamidobenzol und mittelst Jodkalium (Albert R. Leeds[6])).

Stickstoffsäuren und Schwefelsäure. G. Lunge[7]) beschrieb eingehend das Verhalten der Säuren des Stickstoffs zu Schwefelsäure. *Stickstoffdioxyd* liefert Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure. Die

1) Arch. sc. phys. nat. [2] **2**, 677.
2) Arch. Pharm. [3], **14**, 54.
3) Berl. Ber. **12**, 674.
4) Ann. Ch. **198**, 335.
5) Berl. Ber. **12**, 427. Z. anal. Ch. **18**, 593.
6) Z. anal. Ch. **18**, 535.
7) Dingl. **233**, 63, 155, 235. Berl. Ber. **12**, 1058.

Nitrosen nehmen beim Erwärmen eine goldgelbe Farbe an, welche beim Erkalten wieder verschwindet. Bei starkem Erhitzen entweichen Stickstoffverbindungen, doch bleibt selbst nach dem Kochen noch ein Theil der Nitrosylschwefelsäure zurück. Unter 1,64 spec. Gew. ist die Beständigkeit der Säure sehr gering.

Salpetrigsäuregas lässt sich durch Natronlauge nicht völlig absorbiren, weil eine theilweise Spaltung in Stickoxyd und Salpetersäure eintritt. Die violette Färbung, welche bei Einwirkung reducirender Agentien auf Nitrose entsteht, rührt von einer Auflösung von NO in solcher Säure her und ist möglicherweise eine zwischen NO und N^2O^4 stehende unbeständige Verbindung.

Gasförmiges Salpetrigsäureanhydrid. G. Lunge[1]) gründete Beweise für die Existenz des Salpetrigsäure-Anhydrids im Gaszustand auf das Verhalten des Sauerstoffs zu jenem Gas. Wenn N^2O^3 in $2NO + N^2O^4$ dissociirt ist, so muss das beigemengte Stickoxyd sich durch Sauerstoff weiter oxydiren lassen. Mit demselben Salpetrigsäuregas wurden gleichzeitig zwei Versuchsreihen ausgeführt, bei welchen das Gas einmal direct analysirt, das andere Mal zuvor mit Luft gemischt wurde. Die Analyse geschah durch Bestimmung des gesammten Stickstoffs durch das »Nitrometer« und der zur Oxydation zu Salpetersäure nöthigen Chamaeleonmenge.

Die Versuche ergaben, dass N^2O^3 durch Verdampfen theilweise, aber nicht völlig selbst bei grossem Luftüberschuss und hoher Temperatur, dissociirt wird. Bis zu $^3/_4$ etwa bleibt unzersetzt. Höhere Temperatur (bis 155° angewandt) steigert die Tendenz zur Dissociation nicht, wohl aber geschieht diess durch Vermehrung der Luftmenge.

Im Gegensatz zu Lunge kommt Witt[2]) zu dem Schluss, dass gasförmiges N^2O^3 nicht existire, sondern alsbald in NO und NO^2 zerfalle. Wenn Lunge die Abwesenheit des ersteren aus seiner Unlöslichkeit in Schwefelsäure folgere, so steht dem entgegen, dass NO von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure heftig absorbirt wird. Während reines N^2O^4 Anilin quantitativ in Diazobenzolnitrat überführe, gibt die sog. salpetrige Säure auch farbloses Stickoxyd. Das Tetroxyd fasst Vf. als Nitrosylnitrat $O{=}N{-}O{-}NO^2$ auf.

Nitrite. Die Herstellung von *Kaliumnitrit* nach dem Persoz'schen Verfahren aber unter Anwendung von auf nassem Weg bereitetem Kupferpulver (aus $CuSO^4$ und Zinkstaub) wurde ausführlich von H. Müller und C. Pauly[3]) beschrieben.

1) Berl. Ber. **12**, 357.
2) Berl. Ber. **12**, 2188.
3) Arch. Pharm. [3], **14**, 245.

W. Zorn[1]) erhielt bei der *Electrolyse von Kaliumnitritlösung* unter Anwendung von Quecksilber als negative Electrode (um die Bildung von Natriumamalgam zu veranlassen) vollständige Reduction des Nitrit's zu *Hyponitrit*. Bei weiter fortgesetzter Electrolyse entwickelt sich Ammoniak und die Flüssigkeit enthält etwas *Hydroxylamin*. Das Verfahren eignet sich zur Darstellung von Hyponitrit besser und ist billiger als die directe Anwendung von Natriumamalgam.

Die Angabe Menke's, dass durch Schmelzen von Salpeter mit Eisenfeile Hyponitrit erhalten werde, fand Vf. nicht bestätigt.

Nitrosylbromid. Landolt hatte angegeben, dass durch Einleiten von Stickoxyd in Brom die drei Verbindungen NOBr, $NOBr^2$ und $NOBr^3$ entstünden. Oscar Frölich[2]) erhielt jedoch nur das ersterwähnte Nitrosylbromid, während bei der Darstellung der beiden anderen (*Bromuntersalpetersäure* und *Bromsalpetersäure*) nur *Gemenge* von NOBr mit Brom erhalten werden konnten. Bei Einwirkung des nach Landolt die Verbindung $NOBr^3$ bildenden Productes auf Natriumalkoholat wurde Salpetersäure-Aether, Essigsäure und Bromnatrium erhalten. Die Verbindung verhielt sich also wie NOBr und 2Br.

Salpetersäurebildung. Bei längerem Stehen normaler *Chlorammoniumlösung* im Dunkeln entwickelten sich weisse fadenförmige Gebilde und die Flüssigkeit enthielt 0,022 Mgr. Salpetersäure per Cubikcentimeter; ähnliche Bildung von Nitrat oder Nitrit wurde übrigens schon von Storer u. A. beobachtet (Albert R. Leeds[3])).

Robert Warington[4]) hat seine *Versuche über Salpeterbildung* im Anschluss an die Schlösing-Müntz'schen Untersuchungen fortgesetzt. Er findet, dass weder reine Chlorammoniumlösungen, noch solche, welche mit phosphorsaurem Calcium, schwefelsaurem Kalium- oder Magnesiumsalzen und Rohrzucker versetzt sind, Salpetersäurebildung eingehen können, und dass dieselbe nur dann eintritt, wenn neben der gewöhnlichen Pflanzennahrung kohlensaures Calcium vorhanden ist. Das Verhältniss des nöthigen Kohlenstoffs zu dem des Stickstoffs ist wie 3:10. Lösungen von 640 Grm. NH^4Cl per Liter können noch völlig nitrificirt werden, die höchste Concentrationsgrenze ist bis jetzt noch nicht ermittelt. Die Umwandlung ist weder durch den in weinsauren Salzen wachsenden Schim-

1) Berl. Ber. 12, 1509.
2) Jen. Zeitschr. 13, Suppl. 40.
3) Z. anal. Ch. 18, 463. Ch. News 39, 17.
4) Ch. Soc. J. July 1879. 429.

melpilz, noch durch Bacterien zu Stande gebracht; Tageslicht verhindert völlig, oder fast völlig, die Oxydation, ebenso findet dieselbe nicht bei oder über 40° statt. Fügt man zu einer geeigneten Ammoniaksalzlösung ein wenig einer solchen, welche schon in Nitrification übergegangen ist, so tritt die Umwandlung nicht sogleich, sondern erst nach einer, von der Temperatur und der Concentration abhängenden Incubationszeit ein. Die Oxydation geht erst langsam, dann schneller von statten, und nimmt zuletzt wieder ab. Manchmal, aber nicht immer bildet sich temporär *salpetrigsaures* Salz.

Im günstigsten Falle fand Warington 96 Proc. des ursprünglichen Ammoniakgehaltes in Salpetersäure verwandelt, im Durchschnitt von 10 Versuchen 93,7%.

Zur *Erkennung von Salpetersäure neben salpetriger Säure* zerstört A. Piccini [1]) die letztere durch Harnstoff, indem er die mit Harnstoff versetzte Auflösung der Substanz allmählig in eine Lösung von Harnstoff in verdünnter Schwefelsäure einfliessen lässt. Nach beendeter Reaction wird Jodkaliumkleister zugefügt, worauf durch Zusatz von Zink etwa vorhandene Salpetersäure sich durch Blaufärbung der Stärke kund gibt.

Die Bestimmung der Salpetersäure nach der Crum-Frankland'schen Methode, bestehend bekanntlich im Schütteln der zu analysirenden concentrirten Lösung mit $H^2SO^4 + Hg$ und Messen des auftretenden Stickoxyds, ist nach eingehenden Versuchen R. Warington's [2]) bei Abwesenheit organischer Substanz eine vorzügliche. Der natürliche, der Methode anhaftende Fehler ist auf der Seite eines sehr geringen Verlustes. Gegenwart von Chlormetallen ist ohne Einfluss auf die Genauigkeit, im Gegensatz zu früher aufgestellten Behauptungen; dieselben vermindern sogar den Fehler, welcher durch organische Substanz verursacht wird, ohne ihn jedoch ganz zu beseitigen.

A. Wagner und Eder [3]) hatten sich schon früher damit beschäftigt, die Salpetersäure durch Auffangen des Stickoxyds zu bestimmen, welches beim *Schmelzen von Kaliumnitrat mit Chromoxyd* entwickelt wird. Wagner prüfte nun andere Oxyde in gleicher Beziehung; doch während bei Chromoxyd und Alkalicarbonat die ganze Stickstoffmenge als Stickoxyd ausgetrieben wird, lieferte *Kupferoxydul, Manganoxyduloxyd* und *Mangancarbonat* nur variable Theile des Stickstoffs in dieser Form.

---

1) Gaz. ch. it. 9, 395.
2) Ch. Soc. J. 1879. 375.
3) Z. anal. Ch. 18, 552.

Auch Versuche über die Reaction zwischen *schwefligsaurem Natrium*, Alkalicarbonat und Salpeter im Kohlensäurestrom, sowie zwischen *Schwefel*, Carbonat und Salpeter wurden ausgeführt, doch keine scharfen Resultate erhalten.

Saure Nitrate. Nach A. Ditte [1]) lösen sich 80 gr. Ammoniumnitrat in 12 gr. rauchender Salpetersäure zu einer bei + 5° noch nicht erstarrenden Flüssigkeit. Gegen diese Temperatur hin tritt plötzliches Erstarren ein, wobei die Temperatur auf + 18° steigt und hier constant bleibt. Dies ist auch die Schmelztemperatur der Krystalle, welche die Verbindung $NH^4NO^3 . 2NO^3H$ darstellen. Die flüssige Substanz löst Ammoniumnitrat und bildet damit das saure Salz $NH^4NO^3 . NO^3H$, welches bei + 9° erstarrt. Diese Salze sind den von Raoult erhaltenen Ammoniakverbindungen des Ammoniumnitrats an die Seite zu stellen.

Kaliumnitrat bildet in analoger Weise das saure Salz $KNO^3 \cdot 2NO^3H$. *Thalliumnitrat* lieferte $TlNO^3 \cdot 3NO^3H$. *Rubidiumnitrat* gibt $2\ RbNO^3 \cdot 5NO^3H$.

Magnesiumnitrat liefert beim Erhitzen eine syrupöse Masse, welche ein neues Salz mit $3H^2O$ darstellt, bei weiterem Erhitzen jedoch in die Verbindung $Mg(NO^3)^2 \cdot 3MgO$ übergeht und schliesslich MgO hinterlässt. Wird die Substanz, sobald braune Dämpfe auftreten, abgekühlt und in Salpetersäurehydrat gelöst, so erhält man beim Erkalten Krystalle von der Formel $(MgNO^3)^2 \cdot 2H^2O$. In ähnlicher Weise wie Magnesiumnitrat verhalten sich viele andere Salze. Dargestellt wurden Nitrate des Zinks, Mangans, Aluminiums, Urans, Kupfers und des Eisenoxyds.

In Salpetersäure unlöslich sind die Nitrate des Pb, Na, Li, Ca, Ba, Sr, Ni, Co, Bi, Cd, Hg und Ag.

In einer anderen Abhandlung [2]) werden noch zahlreiche Nitrate beschrieben, welche im Allgemeinen sich folgendermassen unterscheiden. Die Nitrate des K, Am, Tl und Rb lösen sich in Salpetersäure und liefern saure Salze.

Die Nitrate des Mg, Mn, Zn, Al, Ur und Cu lösen sich nach dem Entwässern in rauchender Säure und ihre Lösung gibt beim Abkühlen wasserärmere normale Nitrate. Von Kupfer wurde auch das wasserfreie Nitrat CuN^2O^6 krystallisirt erhalten. Beim Erhitzen der hydratischen Salze entstehen wasserfreie basische Salze. Eine dritte, sehr zahlreiche Klasse von Nitraten (Bleinitrat etc.) ist unlöslich in Salpetersäure.

---

1) Compt. rend. 89, 576. 641. 2) Ann. chim. phys. [5] 18, 320.

Hydroxylamin. Eine verbesserte *Darstellungsmethode* für Hydroxylamin gab G. Bertoni [1]) an. Nach beendeter Reaction zwischen Nitrat, Zinn und Salzsäure wird Zinn und überschüssige Säure durch Bleioxyd oder Bleicarbonat entfernt und nach mehrtägiger Einwirkung das gelöste Chlorblei durch H^2S abgeschieden. Aus dem Eindampfrückstand ist das Hydroxylamin nach Lossen's Verfahren zu extrahiren.

In einer anderen Mittheilung [2]) bespricht Vf. die Oxydation von Hydroxylaminsalz durch Permanganat und durch Chromsäure. Es entwickelt sich bei dieser Reaction Stickstoff und etwas Stickoxydul und die neutralisirte Lösung enthält Nitrit und Nitrat. Bei Oxydation in alkalischer Flüssigkeit entsteht mehr Nitrit. Die *Oxyde edler Metalle* oxydiren Hydroxylamin leicht zu salpetriger Säure. Auch die rothen Blutkörperchen werden desoxydirt, was die *giftige Wirkung* des Hydroxylamins veranlasst.

Phosphor. Zur Angabe Joubert's [3]), dass das *Leuchten des Phosphors* dem verbrennenden Phosphordampf zuzuschreiben sei, machte W. Müller-Erzbach [4]) die Bemerkung, dass er diese Erklärung als Ergebniss seiner Versuche bereits im Jahre 1870 ausgesprochen habe [5]).

Das Verhalten des *Phosphors gegen siedende Kupfer- und Bleilösung* prüften Cross und Higgin [6]). Die Resultate sind nur qualitativ charakterisirt und enthalten nur Bekanntes.

Dass Phosphor nur bei Gegenwart von Luft *Kaliumjodat* zu reduciren vermag, beruht nach Corne [7]) auf einer von den bekannten Verbindungen des Phosphors verschiedenen *Sauerstoffverbindung* desselben, deren Entstehen durch Terpentinöl verhindert werde.

Phosphorwasserstoff. Zur Erzeugung der bekannten Phosphorwasserstoffrauchringe mittelst Phosphorcalium, construirte M. Rosenfeld [8]) besondere Patronen.

Vergiftungssymptome. Phosphorwasserstoff ist für kleinere Thiere (Ratten etc.), der Luft im Verhältniss von 1 ; 5000 beigemischt, schnell tödtlich. Das Blut nimmt dabei venöse Farbe an, die Lungen erscheinen entzündet, und in der Leber und im Blute lassen sich Phosphorverbindungen leicht nachweisen mittelst der

1) Gaz. ch. it. 9, 569. Berl. Ber. 12, 206.
2) Gaz. ch. it. 9, 571.
3) Compt. rend. 79, 693.
4) Berl. Ber. 12, 2130.
5) Pogg. Ann. 141, 95.
6) Arch. Pharm. [3], 15, 171.
7) Arch. Pharm. [3], 14, 167 aus Journ. Pharm. Chim. [4], 28, 386.
8) C.Bl. 1879, 307.

einer Wasserstoffflamme mitgetheilten grünen Färbung. (John Clark [1])).

Phosphorwasserstoff wird nach J. Riban [2]) von salzsaurer *Kupferchlorür*lösung lebhaft absorbirt, wobei zunächst eine weisse Krystallausscheidung erfolgt, die später wieder verschwindet. Die Krystalle sind nur in der Mutterlauge haltbar; ihre Zusammensetzung ist $Cu^2Cl^2 \cdot 2PH^3$ oder *Cuprosodiphosphoniumchlorür*, $\left.\begin{matrix}Cu^2\\H^6\end{matrix}\right\}P^2 \cdot Cl^2$. Beim Erwärmen zerfallen sie in PH^3, HCl, Phosphor und Kupfer; kaltes Wasser zerlegt die Krystalle ebenfalls unter Entwicklung von PH^3 und Abscheidung des Phosphürs Cu^6P^2.

Bei Ueberschuss an PH^3 absorbirt die Kupferlösung noch viel Gas, so dass in der Lösung die nicht isolirte Verbindung $Cu^2Cl^2 \cdot 4PH^3$ oder $Cu^2Cl^2 \cdot 5PH^3$ (die Zahlen sind nicht constant) enthalten zu sein scheint. Aus der Flüssigkeit wird durch einen raschen Strom inerten Gases Phosphorwasserstoff ausgetrieben und es scheiden sich die erwähnten Krystalle ab.

Die Lösung des Gases kann als eine bequeme Quelle zur *Entwicklung* von nicht selbst entzündlichem Phosphorwasserstoffgas dienen; sie ist haltbar und entwickelt beim Erwärmen etwa das 80fache ihres Volums an Gas.

Zur *Bestimmung* des Phosphorwasserstoffs in Gasgemischen eignet sich ebenfalls die salzsaure Kupferchlorürlösung wie Belege beweisen. Eine Lösung von Kupferchlorür in Chlorkalium, oder Kupferjodür in Jodkalium absorbirt ebenfalls das Gas, jedoch unter Abscheidung von Cu^6P^2. Cyanür in Cyankalium reagirt nicht.

Arsenwasserstoff und *Antimonwasserstoffgas* werden von Kupferchlorürlösung ebenfalls absorbirt.

Das *Chlorhydrat des Phosphorwasserstoffs, Phosphoniumchlorid,* erhielt J. Ogier [3]) durch Compression und Abkühlung des Gemenges aus gleichen Volumina PH^3 und HCl im Cailletet'schen Apparat. Der obere Theil der Röhre erfüllte sich mit glänzenden Kryställchen.

Bromhydrat des PH^3 *(Phosphoniumbromür)* erhielt J. Ogier [4]) durch Einleiten von Phosphorwasserstoffgas in gesättigte, abgekühlte Bromwasserstoffsäure. Der Niederschlag wurde durch Decantiren getrennt und durch Sublimation in zugeschmolzener Röhre gereinigt. Die Bildungswärme wurde durch Zersetzung der Verbindung mit

1) Ch. News 39, 102.
2) Compt. rend. 88, 581. Bull. soc. chim. 31, 2, 145. 385.
3) Bull. soc. chim. 32, 483.
4) Compt. rend. 89, 705.

Wasser bestimmt. PH^3(Gas) + HBr(Gas) = PH^4Br (fest) entwickelt + 23,03 Cal. Das Jodhydrat ergab + 24,17 Cal. Auch die thermischen Verhältnisse von Phosphorwasserstoffen und Arsenwasserstoff werden besprochen.

Unterphosphorigsaure Salze. Krystallbeschreibung. K. Haushofer und W. Fresenius [1]).

Phosphorige Säure. Bei der *Oxydation des Phosphors an feuchter Luft* entstehe nach Leeds [2]) nicht phosphorige Säure, sondern Phosphorsäure als Endproduct, da erstere fortwährend durch das Ozon oxydirt werde. Die weissen Nebel seien kein Ammoniumnitrit, sondern Phosphorsäureanhydrid. Die *Ozonbildung* betreffend schliesst sich Vf. an Lomont an und glaubt, dass Elemente mit ungerader Valenz, H, P etc. bei ihrer Oxydation ein Sauerstoffmolecül spalten, welches dann entweder ein Sauerstoffmolecül, ein Wassermolecül oder ein Stickstoffmolecül oxydirt und somit Ozon, Wasserstoffsuperoxyd oder Ammoniumnitrit etc. bildet.

Bei Darstellung von *Phosphorigsäure-Aether* mittelst PCl^3 und Natriumalkoholat erhielt A. Geuther [3]) insbesondere wenn Alkoholat im Ueberschuss angewandt wurde, einen neuen Phosphorigsäureäther vom Siedp. 157,5° (corr.) Der Aether besitzt die Formel $P^2O^8C^{14}H^{36}$ und zerfällt allmählig beim Destilliren in Alkohol, Phosphorigsäure- und Phosphorsäureäther. Die Reactionen zeigen, dass bei der Zersetzung des Aethers fünfwerthiger und dreiwerthiger Phosphor aber keine Unterphosphorsäure entsteht. Als Verbindung betrachtet besitze er die Constitution $O\langle{PH(OC^2H^5)^3 \atop P(OC^2H^5)^4}$.

Zur *Darstellung von Phosphorsäure* benutzt W. Horn [4]) 113,5 gr. H^2O, 28,3 gr. P (unterzutauchen), 0,16 gr. Jod und 161 gr. officinelle (nach amerikan. Pharmacopoe) Salpetersäure. Die Reaction beginnt sofort und ist nach 2—3 Tagen beendet. Bei mehr Jod vollzieht sich der Prozess rascher, aber es muss gekühlt werden. Durch Zusatz von neuem Phosphor und von Salpetersäure können unbegrenzte Mengen Phosphorsäure erhalten werden, da das Jod nur zur vorübergehenden Bildung von Jodphosphor dient.

Phosphorsäurebestimmung. Ernst Wein, Ludwig Rösch und Julius Lehmann [5]) prüften eingehend die Bedenken, welche man gegen die in der Magdeburger Conferenz vereinbarte Methode

1) Groth Z. **3**, 605 u. 608.
2) C.Bl. 1879. Ph. Z. Russl. **18**, 746.
3) Jen. Zeitschr. **13**, Suppl. 138.
4) Ch. Ztg. **1879**, 703.
5) Ann. Ch. **198**, 290.

zur Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure bei Superphosphaten, entgegengesetzt hatte. Vff. finden keine Ursache von dieser Methode abzugehen. Ernst Wein [1]) führte noch speciell Versuche mit chemisch reinem Material aus, welche sich ebenfalls wesentlich auf die Art der Extraction der Phosphorsäure beziehen.

Zur *Abscheidung der Phosphorsäure* von Eisenoxyd und Thonerde schmilzt P. Derosne [2]) die Substanz 10 Minuten lang mit Natriumsulfat und zieht das entstandene normale Natriumphosphat mit Wasser aus. Belege sind beigefügt.

Unabhängig von Finkener [3]) schlägt Otto Hehner [4]) zur *Bestimmung geringer Mengen Phosphorsäure* das directe Wägen des Phosphormolybdänniederschlages vor. Seine Methode besteht im Ausfällen der Phosphorsäure bei möglichst niedriger Temperatur, Auswaschen des Niederschlags mit verdünntem Alkohol oder Wasser, Lösen desselben in Ammoniak, Abdampfen der Lösung unter mehrmaligem Zusatz von Wasser bis kein Ammoniak mehr entweicht und Wägen des Rückstandes. Dieser durch 28,5 dividirt, giebt die Menge der Phosphorsäure. Zahlreiche Beleganalysen beweisen die Genauigkeit der Methode für kleine Phosphorsäuremengen.

Bezüglich der *Analyse von Superphosphaten* gab Chevron [5]) auf Versuche begründete Vorschriften.

Zurückgang der lösl. Säure Nach H. Joulie [6]) unterliegen selbst sehr eisen- und aluminiumreiche Superphosphate nicht dem Rückgang der assimilirbaren (in alkal. Ammoniumnitrat löslichen) Phosphorsäure, wenn sie mit genügender Säuremenge dargestellt waren. Bei geringem Säurequantum trocknet die Masse besser, die Phosphorsäure geht jedoch zurück in Folge der Wirkung der Sesquioxyde auf die Caliumphosphate, so dass Aluminium-, Eisen- und *gesättigtes* Calciumphosphat entsteht.

Zusatz Calciumcarbonat haltigen Gypses veranlasste denselben Prozess.

Zur *Anreicherung des Phosphorits* befreit L. L'Hote [7]) denselben von Kalkstein durch Ueberleiten von Dampf über den glühenden Phosphorit, wodurch der Kalk ätzend wird. Nach dem Mahlen entzieht man den Kalk durch schwache Salzsäure (1° B).

1) Ann. Ch. **198**, 307.
2) Compt. rend. **89**, 952.
3) Berl. Ber. **11**, 1683.
4) Analyst, **4**, 23.
5) Bull. Acad. Belg. [2], **47**, 96.
6) Compt. rend. **88**, 1324. Monit. scient. **9**, 859. Ann. chim. phys. [5], **18**, 244.
7) Compt. rend. **88**, 295.

Ernst Lauenstein [1]) nahm ein Patent zur Herstellung von *Calcium-* und *Aluminiumphosphat* aus eisenhaltigen Phosphaten und Gewinnung von *Natriumphosphat* aus Eisenphosphat etc. durch Natronlauge unter Druck.

Pyrophosphorsäure-Aether. Der aus Pyrophosphorsäurechlorid und Natriumalkoholat erhaltene Aether ist nach G. E. Abbot [2]) identisch mit dem aus Silberpyrophospat und Jodäthyl erhaltenen Pyrophosphorsäureäther.

Phosphorsulfide. G. Ramme [3]) erhielt das *Pentasulfid* P^2S^5 durch 8—10stündiges Erhitzen von P mit S in Schwefelkohlenstofflösung auf 210°. Beim Erkalten bildeten sich blassgelbe Krystalle. *Trisulfid* konnte auf analoge Weise nicht erhalten werden, wohl aber Disulfid, PS^2 resp. P^2S^4 in hellgelben Nadeln, wenn 1 At. P auf 2 At. S. oder selbst 6 At. P auf 1 At. S. angewandt werden. Statt des Trisulfids P^2S^3 wurde nach Kekulé's Verfahren auch nur PS^2 erhalten. Niedere Sulfide scheinen nicht zu existiren; es krystallisirt nur Schwefel aus den Gemengen.

Lemoine's Sulfid P^4S^3 war ebenfalls nicht zu erhalten und es scheinen somit nur die beiden Sulfide PS^2 und P^2S^5 zu existiren.

In einer späteren Mittheilung [4]) gibt Vf. an, dass die Dampfdichte des sog. Disulfids P^3S^6 sei, (*Triphosphorhexasulfid*), sowie dass die Verbindung P^4S^3 doch und zwar aus rothem Phosphor durch Erhitzen der Elemente in zugeschmolzener Röhre auf 260° und Krystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhalten werden konnte. Der Schmp. ist 166°, (*nicht 142*° Lemoine). P^3S^6 gab mit farblosem Phosphor ebenfalls das Sulfid P^4S^3. Dampfdichte: P^4S^3.

Phosphorpentasulfid, durch fractionirte Destillation von 40 Thl. Schwefel und 18,5 Thln. rothem Phosphor in einer Kohlensäure-Atmosphäre dargestellt, zeigte nach Victor Meyer und Carl Meyer [5]) den Schmelzpunkt 274—276°. (Siedp. nach Hittorf: 530°). Die *Dampfdichte* wurde zu 7,63 und 7,67 gefunden (berechn. für P^2S^5: 7,67). Das Pentasulfid erleidet also keine Dissociation.

Phosphormetalle. O. Emmerling [6]) stellte einige Phosphormetalle durch Erhitzen der Elemente in zugeschmolzenen Röhren auf Rothgluth dar, wobei die Verbindung unter höherem Druck entstand. Erhalten wurde CuP, AgP, Cd^2P, Zn^3P^2, SnP, SnP^2. Die Magnesiumverbindung erlaubte ihrer Zersetzlichkeit wegen keine Analyse. Al, Hg und Fe lieferten keine Phosphüre.

1) Berl. Ber. **12**, 1362.
2) Jen. Zeitschr. **13**, 33.
3) Berl. Ber. **12**, 940.
4) Berl. Ber. **12**, 1350.
5) Berl. Ber. **12**, 609.
6) Berl. Ber. **12**, 152.

Russischer *Phosphorit.* H. H. Gunn [1]).

Fairfieldit aus Connecticut. Lithiophyllit. Mn. Cu. etc. Phosphate.

Fillowit. Reddingit. George J. Brush und Edw. S. Dana [2]).

Triphylin von Grafton. S. L. Penfield [3]).

Wagnerit und *Kjerulfin* sind nach F. Pisani [4]) identisch.

Lithiophyllit aus Connecticut. Analysen v. George J. Brush und Edw. S. Dana [5]).

Blauspath von Steiermark und *Lazulith* von Zermatt. Analysen v. J. Gamper [6]).

Eosphorit, $R^2Al^2P^2O^{10} + 4H^2O$. Connecticut. George J. Brush und Edw. S. Dana [7]). Ein grünes Mineral ebendaher ist wohl ein Gemisch.

Strengit von Rockbridge. $Fe^2P^2O^8 + 4H^2O$. G. A. König [8]).

Arsen. Vorkommen. C. Maloise [9]) fand im Brunnenschacht des Hospiz Court-Saint-Étienne *Arsenopyrit* oder Misspickel und im *Brunnenwasser* Arsenik. Viele Bewohner des Hauses sind erkrankt, 3 gestorben. Nach Chevron [10]) enthielt das Wasser 1,052 mgr. As^2O^3 per Liter.

Zur *Wiedergewinnung des Arsens aus Fuchsinrückständen* construirte A. Leonhardt [11]) einen Röstapparat, bei welchem das Arsenik in Giftfängen gesammelt wird.

Zur *Prüfung auf Arsen* bei Vergiftungsfällen gab F. Selmi [12]) einige Notizen. Er empfahl u. A. die Substanz mit Schwefelsäure zu erhitzen bis auf 150° und Chlorwasserstoffgas durchzuleiten, wobei nur Chlorarsen aber kein Antimon destillirt.

Kaiser [13]) zeigte, wie 1 mgr. arsenige Säure in viel org. Substanz vertheilt, sich durch den Marsh'schen Apparat erkennen lasse, wenn man die Substanz mit verd. Schwefelsäure und Kochsalz erhitzt und die Dämpfe in einem nur mit Zink und Wasser gefüllten Marsh'schen Apparat leitet. Sobald so viel Salzsäure übergegangen ist, dass eine Gasentwicklung beginnt, fügt man verd. H^2SO^4 bei und erhitzt die Röhre, in welcher sich der Arsenspiegel abscheiden soll.

L. F. Nilson [14]) weist den von Bunsen gegen seine Verur-

1) Groth Z. **3**, 111.
2) Groth Z. **3**, 576.
3) Groth Z. **3**, 594.
4) Groth Z. **3**, 644.
5) Groth Z. **4**, 71.
6) Groth Z. **4**, 100.
7) Groth Z. **4**, 72.
8) Groth Z. **3**, 108.
9) Bull. Acad. Belg. **47**, 29.
10) Bull. Acad. Belg. **47**, 31.
11) Dingl. pol. J. **232**, 80.
12) Berl. Ber. **12**, 1699, aus Acad. d. Lincei **3**.
13) Arch. sc. ph. nat. **2**, 679.
14) Z. anal. Ch. **18**, 165.

theilung der Bunsen'schen Arsen-Antimontrennung erhobenen Einwand, er hätte Kaliumsulfhydrat statt Kaliumsulfid angewandt, als völlig gleichgültig zurück, da eine etwas grössere Menge niederfallenden Schwefels statt schädlich, höchstens vortheilhaft wirken müsse.

Nilson bringt noch einige weitere Versuche und beharrt bei der Ansicht, dass nach der Bunsen'schen Methode Arsen und Antimon nicht von einander getrennt werden können.

Arsenwasserstoff liefert bei der Einwirkung des elektrischen Effluviums ein Hydrür As^2H. (J. Ogier [1]).

Arsenjodür und *Antimonjodür.* Krystallform. (P. Friedländer [2]).

Arsenige Säure. Die *Giftwirkungen* des Arseniks lassen sich nach C. Binz und H. Schulz [3]) nicht auf Bildung fester Eiweisskörper zurückführen wie Liebig that. Wässrige arsenige Säure z. B. besitzt diese Eigenschaft nicht; dagegen führen Vff. den Nachweis, dass die arsenige Säure durch die Gewebe der Bauchspeicheldrüse, der Leber etc. sowohl zu Arsensäure oxydirt als dass auch letztere zu As^2O^3 reducirt wird. Dieses heftige Hin- und Herschwingen der Sauerstoffatome im Eiweissmolekül bewirke die Anätzung und Zerstörung der Gewebe. Ganz analog der arsenigen Säure wirke Stickoxyd. Auch die Wirkung der Antimon- und Wismuthverbindungen, sowie diejenige des Phosphors sei ebenso wie die des Arsens auf die örtlich begrenzte Erregung des Sauerstoffs zurückzuführen.

Die *Isodimorphie* der *arsenigen* und *antimonigen Säure* besprach Gaenge [4]) und erwähnte dabei, dass er bei zwölfmaliger Anstellung des von Debray beschriebenen Versuches nicht reguläre Octaeder und rhombische Prismen, sondern nur Octaeder erhielt, welche theilweise nadelartig aggregirt waren.

Lavendulan $(Cu, Co, Ni)^3As^2O^8 + 3H^2O$ von Chile. E. Goldsmith [5]).

Antimon. *Atomgewicht.* Gegenüber den Atomgewichtsbestimmungen des Antimons durch Schneider hält F. Kessler [6]) es für wahrscheinlich, dass der von Schneider angewandte Antimonglanz Kalkspath enthalten habe und die gefundene Zahl also unrichtig ist.

---

1) Compt. rend. **89**, 1069.
2) Groth Z. **3**, 214.
3) Berl. Ber. **12**, 2199.
4) Jen. Zeitschr. **12**, Suppl. 2.
5) Groth Z. **3**, 99.
6) Berl. Ber. **12**, 1044, Broschüre. Bochum bei Stumpf. 1879.

Cooke's Atomgewichtsbestimmungen [1]) enthalten mehrere Fehler, während nach den Bestimmungen von Dexter, Dumas und Kessler die seitherige Zahl 122,3 (O=16) oder 122 (H=1) unbedenklich anzunehmen sei.

J. P. Cooke [2]) antwortete darauf, jedoch ohne schlagende Gegenbeweise zu bringen. (Schneider veröffentlichte neuerdings im Jahre 1880 eine besondere Brochüre, worin er Kessler's Beweisführung entschieden bekämpft. Ref.) Auf die Einzelheiten der umfangreichen Discussion muss verwiesen werden.

Antimonchlorür und *Natriumarseniat* lösen sich nach Patrouillard [3]) in *Glycerin.* Beim Vermischen der Flüssigkeiten entsteht ein im Natriumarseniat löslicher Niederschlag. Analyse fehlt.

Antimonocker von Sevier. $2Sb^2O^4 + H^2O$. J. W. Mallet [4]).

Stibianit. $Sb^2O^5 + H^2O$ aus Victoria. *Australien.* E. Goldsmith [5]).

Wismuth. *Oxychlorid.* Beim Eintragen von Wismuthoxyd in wässrige Salzsäure findet anfangs Lösung statt, dann aber scheidet sich BiOCl ab und alles weiter zugefügte Oxyd geht ebenfalls in diese Verbindung über. (P. Muir [6])).

Zur *Darstellung* arsenfreien *basischen Wismuthnitrats* gab R. Schneider [7]) speciellere Vorschrift und besprach das Verhalten des arsenhaltigen Wismuths gegen Salpetersäure, welche in concentrirtem Zustande eine Abscheidung von arsensaurem Wismuth bewirkt.

Die *Darstellungsmethoden der Wismuthsäure* behandelte A. Geuther [8]) kritisch und experimentell in eingehender Weise. Beim mehrfachen Einleiten von Chlor in Kalilauge bis 1,539 spec. Gew., in welcher Wismuthoxyd suspendirt ist und wiederholtem Kochen der alkalisch gemachten Flüssigkeit werden Bismuthate von der Formel $2BiO^3K + nBi^2O^5$ erhalten, welche um so kalireicher sind, je concentrirter die Lauge war. Siedendes Wasser entzieht Kali, während Essigsäure alles Kalium wegnimmt und *Bismuthyl-Bismuthat*, Bi^4O^9 hinterlässt. Bei Anwendung sehr concentrirter Kalilauge werden ockergelbe bis rothe basische Kalium-Wismuthoxydsalze resp. *Kalium-Bismuthyl-Bismuthate* erhalten, welche beim Kochen mit Salpetersäure das orangegelbe *Bismuthyl-Bismuthat* $Bi^2O^4 + 2H^2O$ liefern.

1) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 44. 45.
2) Berl. Ber. **12**, 2123.
3) Arch. Pharm. [3] **14**, 456.
4) Groth Z. **3**, 329.
5) Groth Z. **3**, 596.
6) Arch. Pharm. [3] **15**, 168. Pharm. Journ. and Transact. 1879. 888.
7) J. pr. Ch. **20**, 418.
8) Jen. Zeitschr. **13**. Suppl. 148.

Wismuthmineralien aus Wermland. Hj. Sjögren [1]).

Guanajuatit. (Selenwismuthglanz.) Bi^2Se^3 aus Guanajuato in Mexiko wurde von J. W. Mallet [2]) analysirt.

Bor. *Borsäure.* Im Mineralwasser von Royat fand Carnot [3]) Borsäure, welche nach Friedel und Richard in den Gesteinen verbreiteter sei als man glaube.

Verhalten zu Wasser und Salzsäure. Geschmolzene pulverisirte Borsäure erhitzt sich nach Ditte [4]) stark mit Wasser, krystallisirte bindet Wärme. Die betreff. Calorienzahl wurde durch Versuche ermittelt. In Salzsäure ist Borsäure viel leichter löslich wie in Wasser.

Fluorwasserstoffborsäure, $B^2O^7H^4 \cdot 3HFl$, erhielt Fr. Landolph [5]) bei der Einwirkung von *Fluorbor* auf *Amylen.* Letzteres erleidet dabei eine sofortige Polymerisirung und aus der entstehenden syrupartigen dunklen Flüssigkeit lässt sich jene Säure als eine bei 160° siedende Flüssigkeit abdestilliren, welche sich mit Wasser sogleich zersetzt unter Abscheidung von Borsäure.

Bei der Einwirkung von Fluorbor auf Anethol in der Hitze entsteht die bei 130° siedende, an der Luft rauchende Fluorwasserstoffborsäure $B^2O^9H^4 \cdot 2HFl$. Eine dritte Säure von der Formel $B^2O^4H^2 \cdot 6HFl$ ist bereits bekannt.

Fluorbor und *Aethylengas* vereinigen sich bei 25—30° im Sonnenlicht zu Fluorborsäureaethylen $C^2H^4BO^2HFl$, einer an der Luft rauchenden, mit grüngesäumter Flamme brennenden Flüssigkeit. Mit Wasser zersetzt sie sich unter Abscheidung von Borsäure und einem angenehm riechenden, sehr flüchtigen Körper.

Die Formeln dieser Verbindungen entsprechen auffallenderweise nicht der Werthigkeit ihrer Elemente.

In einer weiteren Mittheilung beschrieb Landolph [6]) die zur Analyse obiger Körper angewandte Methode (Verbrennung mit Bleichromat etc.).

Pandermit, $2CaO \cdot 3B^2O^3 + 3H^2O$, ein neues Mineral von Panderma am schwarzen Meer (G. vom Rath [7])).

Franklandit, $Na^4Ca^2B^{12}O^{22} + 15H^2O$. J. E. Reynolds [8]).

Silicium. *Siliciumwasserstoff* wurde von Ogier [9]) im Cail-

---

1) Groth Z. **3,** 203.
2) Groth Z. **3,** 78.
3) Bull. soc. chim. **32,** 114.
4) Arch. Pharm. [3], **14,** 283. Journ. Pharm. Chim. [4], **28,** 30.
5) Berl. Ber. **12,** 1583.
6) Berl. Ber. **12,** 1586.
7) Arch. Pharm. [3], **14,** 74.
8) Groth Z. **3,** 329.
9) Compt. rend. **88,** 236.

letet'schen Apparat *verdichtet.* Es verflüssigte sich bei —11° unter 50 Atm.; bei —5° unter 70; bei —1° unter 100 Atm. Bei 0° blieb es bei 200 Atm. gasförmig. Der kritische Punkt scheint daher etwa bei 0° zu liegen. Diese Verhältnisse nähern sich denjenigen des Sumpfgases.

Spaltung durch Electricität. Siliciumwasserstoff wird nach J. Ogier [1]) durch das electrische Effluvium in Wasserstoffgas und einen wahrscheinlich der Formel Si^2H^3 entsprechenden gelben festen Körper gespalten. Derselbe entzündet sich in Chlorgas oder beim Erhitzen an der Luft und liefert bei vorsichtigem Erhitzen selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas. In diesem Gemenge von Stickstoff und Siliciumwasserstoff erzeugt das Effluvium etwas Ammoniak. Durch hohe Temperatur wird SiH^4 sogleich in Si und H zerlegt, ohne Zwischenproducte zu liefern.

Stickstoffsilicium. Durch Erhitzen von Silicium in Stickstoff erhielt Schützenberger [2]) zwei Verbindungen; die eine SiN ist grün, die andere, wahrscheinlich Si^3N^4, weiss. Flusssäure löst die letztere Substanz auf.

Durch Einleiten von Ammoniak in Siliciumchlorid wurden die Verbindungen $Si^8N^{10}Cl^3H$ und Si^2N^2H erhalten.

Künstlicher Quarz. Friedel und Sarasin [3]) erhielten Quarz in krystallisirtem Zustand durch die Einwirkung von Kaliwasserglas auf überschüssige gelatinöse Kieselsäure in zugeschmolzenen Gefässen unter der Rothglühhitze.

Diopsidgestein, welches in einem Bessemer-Converter entstanden war, wurde von N. S. Maskelyne [4]) untersucht.

Magnesiumsilicat. A. Cossa [5]) erhielt durch Zusammenschmelzen von SiO^2 mit MgO, auch ohne Flussmittel und ohne Chlormagnesium das Silicat $MgSiO^3$ als dendritisch krystallisirte Masse.

Glas. Böhmische Glasröhren (Verbrennungsröhren) wurden von J. Konigel-Weisberg [6]) analysirt.

Die *Resistenzfähigkeit der Glassorten* gegen Wasser und Säuren besprach H. E. Benrath [7]).

In ausführlicher Abhandlung brachte Rudolf Weber [8]) zahlreiche Analysen verschiedener schlechter und anerkannt guter Glassorten, deren Widerstandskraft gegen Agentien charakterisirt wurde.

1) Compt. rend. **89**, 1068.
2) Bull. soc. chim. **32**, 609. Compt. rend. **89**, 644.
3) Bull. soc. chim. **31**, 481.
4) Phil. Mag. [5], 7, 133.
5) Berl. Ber. **12**, 137.
6) Dingl. pol. J. **232**, 191.
7) Dingl. pol. **231**, 145.
8) Wied. Ann. **6**, 431.

Viele der bewährten Gläser entsprechen annähernd der Zusammensetzung von 1CaO, $6SiO^2$, $1K^2O$ oder Na^2O.

Eine *Uebersicht* über die neuere Literatur der chemischen *Technologie des Glases* findet sich in Dingl. pol. J. **232,** 348, 522.

Lava aus den Vulcanen Ernici im Valle del Sacco (Roma) wurde von Sebastiano Speciole [1]) analysirt.

Einige *Silicate*, die in der bei *Reichenstein* vorkommenden *Serpentinmasse* enthalten sind, wurden von Robert Hare [2]) analysirt.

Künstlicher Augit in einer Schlacke. G. vom Rath [3]).

Retinit von Russland wurde von F. Pisani [4]) analysirt.

Enstatit von Georgia. $(MgFe)SiO^3$. (G. A. König [5])).

Protovermiculit aus Arkansas. $\overset{II}{R}{}^3\overset{III}{R}{}^2Si^3O^{12} + H^2O(\overset{II}{R} = Mg \cdot \overset{III}{R} = Al, Fe)$ und die ähnlichen Minerale *Culsageeit* aus Nordcarolina. Jefferisit von West Chester analysirte G. A. König [6]).

Bosolingit. $\overset{II}{R}{}^2\overset{III}{R}{}^2Si^3O^{11} + 5H^2O$. (Ca, Mg, Fe, Fe^2, Al^2). J. B. Hannay [7]).

Aglait. $(H, Na, K)^{16}Al^6Si^{24}O^{65}$. A. Julien [8]).

Duporthit, neues asbestähnliches Mineral aus Cornwall $H^2Fe Mg^3Al^6Si^8O^{30}$. J. H. Collins [9]).

Phillipsit, Analysen von W. Fresenius [10]).

Granat. Pyrochroit. Analysen. Anton Sjögren [11]).

Demantoid, Kalkeisengranat $Ca^3Fe^2Si^3O^{12}$ von Syssersk. Analyse von C. Rammelsberg [12]), J. Waller [13]).

Porphyr. Diallag. Diorit. Broncit. Pinitoid. Analysen. A. Hilger [14]).

Kämmerit, Hornblende, Diallag, Amianth, Serpentin, Epidot, Chrysotil, Granat aus Unst, Schottland. Analysen von F. Heddle [15]).

Serpentin von *Verrages* (Aosta). Analysen von A. Cossa [16]).

Thaumasit, $CaSiO^3 + CaSO^4 + CaCO^3 + 14H^2O$. A. E. Nordenskiöld. Lievrit von Elba. J. E. Reynolds [17]).

---

1) Gaz. ch. it. **9,** 393.
2) Berl. Ber. **12,** 1895.
3) Groth Z. **3,** 98.
4) Compt. rend. **88,** 243.
5) Groth Z. **3,** 106.
6) Groth Z. **3,** 106.
7) Groth Z. **3,** 110.
8) Groth Z. **3,** 110.
9) Groth Z. **3,** 111.
10) Groth Z. **3,** 42.
11) Groth Z. **3,** 204.
12) Groth Z. **3,** 102.
13) Groth Z. **3,** 205.
14) N. J. Min. 1879, 127.
15) Groth Z. **3,** 330.
16) Groth Z. **3,** 430.
17) Groth Z. **3,** 328.

Lettsomit, Hypersthen u. Labrador von Aveyron. Analysen. F. Pisani [1]).

Xanthophyllit, Brandisit, Seibertit. Analysen v. G. Tschermak u. L. Sipöcz [2]).

Augit. Hornblende. Analysen. G. W. Hawes [3]).

Oligoklas. Analysen. (K. Haushofer [4])).

Skapolith. Analyse. Frank D. Adams [5]).

Nephrit aus Neuseeland. Analysen v. H. Fischer [6]).

Epidot und *Zoisit.* Ausführliche Untersuchung von H. Laspeyres [7]).

Anorthit von Monzoni. Analyse. (J. Gamper [8])).

Bravaisit von *Noyant.* $R^2Al^4Si^9O^{26}+4H^2O$. E. Mallard [9]).

Arfvedsonit. Glaukophan. Krokydolith. Analysen von C. Dölter [10]).

Cymatolith (Aglait) aus Massachusett. Analyse von A. A. Julien [11]).

Diopsid. Hedenbergit und Pyroxen, Aegirin, Akmit, Spodumen, Petalit. Analysen v. C. Dölter [12]).

Thomsonit von Minnesota. Analyse v. G. A. König [13]).

Mangangranate aus Schottland. Analysen von M. F. Heddle [14]).

Mordenit aus Nova Scotia. Analyse v. H. How [15]).

Halloysit von Tüffer in Steyermark $Al^2Si^2O^7+x\,aq$. Analyse von K. John [16]).

Davreuxit. $H^4(MnMg)Al^6Si^6O^{18}$ von Ottré. M. L. L. de Koninck [17]).

Idokras von Jordansmühl in Schlesien. A. v. Lasaulx [18]).

Chabasit. Analyse. George J. Brush u. Edw. S. Dana [19]).

Skapolith von Bamle. Analyse. A. Michel-Lévy [20]).

Hypersthen von Santorin. Analyse. T. Fouqué [21]).

Ueber *künstliche Oxydation und Reduction von Eisen- und Mangansilicaten.* H. Laspeyres [22]).

1) Groth Z. **3**, 433.
2) Groth Z. **3**, 496.
3) Groth Z. **3**, 597.
4) Groth Z. **3**, 602.
5) Groth Z. **3**, 595.
6) Groth Z. **3**, 592.
7) Groth Z. **3**, 525.
8) Groth Z. **3**, 322.
9) Groth Z. **3**, 634.
10) Groth Z. **4**, 34.
11) Groth Z. **4**, 86.
12) Groth Z. **4**, 88.
13) Groth Z. **4**, 98.
14) Groth Z. **4**, 98.
15) Groth Z. **4**, 100.
16) Groth Z. **4**, 102.
17) Groth Z. **4**, 111.
18) Groth Z. **4**, 168.
19) Groth Z. **4**, 74.
20) Groth Z. **3**, 639.
21) Groth Z. **3**, 639.
22) Groth Z. **3**, 570.

Chloritspath, Sismondin, Sapphyrin. Analysen. G. Tschermak u. L. Sipöcz [1]).

Aus mehreren *Analysen alten Mörtels* kommt W. B. Roberts [2]) zu folgenden Schlüssen. Kieselsäure tritt mit Kalk nur in äusserst geringer Menge in chemische Verbindung, das CaH^2O^2 geht, durch Kohlensäureabsorption langsam in $CaCO^3$ über und das Härten des Mörtels ist dieser Kohlensäure-Absorption zuzuschreiben.

Glimmer. Ausführliche Untersuchungen. G. Tschermak [3]).

Die chemische Zusammensetzung der *Glimmer* behandelte C. Rammelsberg [4]) in eingehender Weise.

Kohlenstoff. *Absorptionskraft der Holzkohle.* Bei einer Untersuchung über die *Absorption von Gasen durch Holzkohle* kam B. Angus Smith [5]) zu folgenden Resultaten. Setzt man das von einer gewissen Kohlenmenge absorbirte Wasserstoffvolum gleich 1, so werden absorbirt:

O	7.99 Volumina;
CO	6.03;
CO^2	22.05;
CH^4	10.01;
NO	12.90;
SO^2	36.95;
N	4.52 (wahrscheinlich zu niedrig).

Man sieht, dass während 8 Gewichtstheile Sauerstoff sich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff zu Wasser verbinden, 8 Volumen Sauerstoff für je 1 Volum Wasserstoff durch Kohle absorbirt werden, d. h. $16+8=128$mal an Gewicht mehr Sauerstoff als Wasserstoff. $128=\frac{16^2}{2}$, d. h. Atomgewicht mal spec. Gew. dividirt durch 2.

Die für Stickstoff erhaltene Zahl (4,52) ist wahrscheinlich etwas zu klein wegen der grossen Schwierigkeit allen Stickstoff aus der Kohle zu erhalten. Nimmt man die richtige Zahl zu 4,66 an, so ist das im Verhältniss zu H absorbirte Gewicht gleich $14\times4{,}66=65{,}3$ oder $=\frac{14^2}{3}$.

Für CO^2 ist das absorbirte Gewicht einfach 22^2.

Weiter zeigt sich:

CO	6 Volumina;

1) Groth Z. **3**, 506.
2) Ch. News **40**, 250.
3) Groth Z. **3**, 122.
4) Berl. Monatsber. 1879, 833.
5) Ch News **39**, 77. Proc. R. Soc. **28**, 322.

CO^2	$6+16=22$;
CH^4	$6+\ 4=10$;
NO	$8+4{,}66=12.66$.

Die Bedeutung dieser Zahlen, obgleich unzweifelhaft von Wichtigkeit, ist noch, wegen Mangel weiteren Materials, nicht ganz klar ersichtlich.

Der in Vacuo gebildete *Russ einer electrischen Lampe* bestand aus Kohlenstoff, Platin und Eisen. B. S. Proctor [1]).

Grubengas. R. Angus Smith [2]) hat Versuche über die Anwendbarkeit des sog. pneumatischen Feuerzeuges zur *Entdeckung von schlagenden Wettern* in Kohlenbergwerken angestellt. Er benutzte eine sehr dicke Glasröhre, in welcher sich ein Piston leicht und luftdicht bewegte, und an dessen Ende ein Stückchen Platinschwamm befestigt war. Bei Gegenwart von mindestens 2,5 Procenten Sumpfgas trat beim Comprimiren Verbrennung und Lichtentwicklung ein. Oel ist zum Schmieren des Pistons oder der Stoffbüchse nicht anwendbar, weil dasselbe selbst in reiner Luft Feuererscheinung hervorruft.

Kohlenoxyd vereinigt sich nach Berthelot [3]) unter dem Einfluss des electrischen Effluviums mit Sauerstoff zu Kohlensäure und z. Th. zu dem braunen *Kohlenstoffsuboxyd* C^4O^3, welches der Gegenreaction wegen selbst bei überschüssigem Sauerstoff entsteht.

Kohlensäure wird bei Abwesenheit von Quecksilber und sonstiger oxydirbarer Körper in eigenthümlicher Art zersetzt. Das entstehende Gas oxydirt mit grosser Heftigkeit wie Ozon; rechnet man es jedoch als Ozon, so würde dasselbe 41 Proc. des abgeschiedenen Sauerstoffs betragen, eine weit grössere Menge als sonst reines Sauerstoff liefert. Die oxydirende Substanz kann jedoch nicht isolirt werden und es ist daher zweifelhaft, ob das Gas ein Gemenge von CO^2 mit höchst ozonreichem Sauerstoff ist oder eine *Ueberkohlensäure* C^2O^6.

Nachweisung. 0,05 Proc. Kohlenoxyd lässt sich nach Walther Hempel [4]) mittelst der Vogel'schen Blut-Spectralreaction erkennen, wenn mindestens 10 Liter Luft durch das verdünnte Blut durchgeleitet waren. Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt bei 0,05 Proc. Schon von diesem Gehalt an zeigten sich starke Vergiftungssymptome bei Mäusen, wesshalb Vogel's Annahme unter 0,25 Proc. CO läge wohl keine Gefahr vor, zu bestreiten ist.

1) Ch. News **39**, 283.
2) Ch. News **39**, 267.
3) Compt. rend. **88**, 50. Ann. chim. phys. [5], **17**, 142.
4) Z. anal. Ch. **18**, 399.

Kohlenoxyd und *Wasserdampf*. J. Coquillion[1]) liess das zuvor analysirte Gas eines Siemens'schen Generators, nachdem es von Kohlensäure befreit war, in feuchtem Zustand über eine lebhaft glühende Platinspirale streichen; dabei trat eine Volumvermehrung ein, während über Kalilauge aufgefangen wieder das anfängliche Volum erhalten wurde. Es hatte also folgender Prozess stattgefunden: $CO + H^2O = CO^2 + H^2$. Reines Kohlenoxyd verhielt sich ebenso, aber eine völlige Umwandlung konnte anch hier nicht bewirkt werden. Das Gleichgewicht wurde bei 30 Vol. CO^2, 30 Vol. H und 70 Vol. CO erreicht. Im Siemens'schen Gaserzeuger wirkt der Wasserdampf hiernach auf das Kohlenoxyd, indem er seinen Wasserstoff in Freiheit setzt.

Kohlensäure. Den *Kohlensäuregehalt der Luft* bestimmt M. Kapusstin[2]) durch Schütteln derselben mit alkoholischer Natronlauge und Messen der zur Lösung des niedergefallenen Carbonats nöthigen Wassermenge.

J. Reiset[3]) bestimmte mittelst Aspiratoren von 600 Liter Vol. den *Kohlensäuregehalt der Luft* im Wald, auf dem Feld etc. Er fand, dass die Schwankungen höchst unbedeutend sind. In freier Luft ergab sich der Gehalt zu 2,942 pro 10000 (Volumina). Bei sehr verschiedenen Bedingungen überstiegen die Schwankungen nicht die Zahl 3 pro 100000.

Das *Gas*, welches aus dem *Lago di Naftia* in der Etnagegend austritt, wurde von D. Amato u. P. Figuera[4]) analysirt; es besteht wesentlich aus Kohlensäure und enthält noch etwas Schwefelwasserstoff, Sumpfgas, Sauerstoff und Stickstoff. Die Vf. besprachen gleichzeitig die anzuwendenden *gasometrischen Methoden* eingehender.

Kohlensäure wird nach A. Wagner[5]) durch *Zinnoxydul* bei Glühhitze leicht zu Kohlenoxyd *reducirt*.

Eisenoxydul, resp. ein Gemenge von Eisenchlorür mit Natriumcarbonat verhält sich ebenso.

Kohlensäure soll nach Albert R. Leeds[6]) durch feuchten *Phosphor* zu Kohlenoxyd reducirt werden können. 5 Liter CO^2 gaben nach 4tägiger Digestion 0,15 gr. CO an Kupferchlorür ab. Gleichzeitig bilde sich auch Phosphorwasserstoff, wie durch den Geruch und die Schwärzung mit Silberlösung benetzter Papierstreifen nachgewiesen werde.

---

1) Compt. rend. **88**, 1204.
2) Berl. Ber. **12**, 2376.
3) Compt. rend. **88**, 1007.
4) Gaz. ch. it. **9**, 404.
5) Z. anal. Ch. **18**, 559.
6) Berl. Ber. **12**, 1834, 1836, 2131.

In einer späteren Mittheilung widerrief Vf. die Bildung von Kohlenoxyd und brachte im Gegentheil Versuche, welche beweisen sollen, dass *Kohlenoxyd* durch feuchten Phosphor zu Kohlensäure oxydirt werde.

METALLE.

Im Jahre 1879 wurden *sechs neue Metalle* beschrieben: Scandium, Thulium, Holmium, Samarium, Uralium und Norwegium. Die frühere Erbinerde wurde in drei verschiedene Erden zerlegt, von welchen die röthliche den Namen Erbinerde weiterführt. Bezüglich des früher beschriebenen Metalls Neptunium sind Zweifel erhoben worden.

ALKALIMETALLE.

Kalium. *Kaliummetall* des Handels enthält nach H. Schiff[1]) zuweilen Kaliumsulfid, entwickelt mit Säuren H^2S und vereinigt sich mit Quecksilber, welches dabei geschwärzt wird, erst bei vorläufiger Erwärmung des letzteren.

Die *Bestimmung des Kaliums* in einer natronhaltigen *Pottasche* führt Schlickum[2]) durch Fällung mittelst Weinsäure und Titriren des Weinsteins aus.

Zur *Technologie der Alkalien*, eine Zusammenstellung der neueren Prozesse und Apparatbeschreibungen[3]).

Bromkalium wird von Weinsteinsäure nur unvollständig zersetzt (Fothergill[4])).

Jodkalium; fabrikmässige Gewinnung. E. Schering[5]).

Aus concentrirten *bleihaltigen* Jodkaliumlösungen wird nach E. Schering[6]) durch H^2S nicht alles Blei gefällt, wohl aber aus verdünnten Lösungen. Die etwas bleihaltigen Jodkaliumkrystalle sind citrongelb gefärbt und zeigen etwas andere Krystallcombinationen wie die reinen Jodkaliumkrystalle. Einige Zeichnungen sind beigefügt.

Kaliumbijodidlösung gibt mit Bleisalzen nach Antony Guyard[7]) einen fast schwarzen Niederschlag von PbJ^4, der keine Spur

1) Berl. Ber. **18,** 205.
2) Arch. Pharm. [3], **15,** 153. Pharm. Ztg. 1879, Nr. 46.
3) Dingl. **231,** 65, 153, 434, 519.
4) Arch. Pharm. [3], **15,** 442.
5) Ch. Industrie 1879, 2. Dingl. pol. J. **232,** 548. Pharm. Z. Russl. **18,** 105.
6) Berl. Ber. **12,** 156.
7) Bull. soc. chim. **31,** 297.

freies Jod enthält. Mit weniger Jod als dem Bijodid entspricht versetztes Jodkalium scheidet auch gelbes Bleijodid aus, Quecksilberoxydnitrat gibt mit Kaliumbijodid sofort rothes Jodid. Quecksilberchlorid liefere einen aus Jodid und freiem Jod gemischten Niederschlag, da bei 100° sich Jod verflüchtige. Zinnchlorür erzeugt rothgelbes Tetrajodid, Silbernitrat ein Gemenge von AgJ und J.

Methylalkohol gibt mit schwach alkalischem Kaliumjodid einen kräftigen Niederschlag von *Jodoform*; *Aethylalkohol* gibt keine Spur. Jod in alkalischer Lösung bewirkt bekanntlich die umgekehrte Reaction.

Zur Gewinnung von *Kaliumsulfat* aus der Schönit, $K^2SO^4 \cdot MgSO^4 + 6H^2O$, enthaltenden Mutterlauge, welche bei der seitherigen Gewinnung des Sulfats erhalten wurde, gab R. Grüneberg[1]) ein Verfahren an, bei welchem der Schönit durch Digestion mit kalter Chlorkaliumlösung in Kaliumsulfat überführt wird.

Alkaliphosphate stellt Adolf Clemm[2]) aus Schwefelalkalien dar, indem er sie beim Luftzutritt und unter Zulassung von SO^2 röstet, und dann mit Phosphorsäure zersetzt, wobei auch Schwefel gewonnen wird. Vorhandenes Sulfat wird durch Schwefelbarium entfernt.

Zur Gewinnung von *Kaliumcarbonat* nach dem sog. Ammoniakverfahren muss nach der Publikation der Actiengesellschaft Croix[3]) in Frankreich das Ammoniak durch *Trimethylamin* ersetzt werden.

Zur fabrikmässigen Trennung der *Potasche* von Soda und Aetzkali beschrieb Emil Meyer[4]) ein auf Krystallisation beruhendes Verfahren.

Ueber Pottaschefabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren. (A. Blügel[5]).

Zur Prüfung von *Alkali-Bicarbonaten* bestimmt Lalieu[6]) das Volumen der Kohlensäure und das Gewicht des Glührückstands.

Natrium. *Nichtelementare Natur des Natriums.* J. N. Lockyer[7]) will beobachtet haben, dass Natriumdampf nach Destillation des Metalles in Vacuo einige Zeit lang nur die rothe und grüne Linie zeigt bei völliger Abwesenheit der gelben Linie. Wasserstoff entwickelt sich in grosser Menge. Nach solcher Destillation wird das

---

1) Berl. Ber. **12**, 859. Dingl. pol. J. **233**, 175.
2) Berl. Ber. **12**, 305.
3) Dingl. pol. J. **234**, 304.
4) Berl. Ber. **12**, 858. Dingl. pol. J. **232**, 549.
5) Dingl. pol. J. **233**, 53, 145, 352.
6) Arch. Pharm. [3], **15**, 446.
7) Chem. News **39**, 243.

Metall sehr schwerflüchtig und destillirt kaum selbst bei Rothglühhitze.

Im Anschluss an diese Mittheilung über die *angebliche Zersetzung des Natriums* in Wasserstoff und ein schwer flüchtiges Metall theilt Lockyer [1]) ferner mit, dass das resultirende Wasserstoffvolum das 20fache des angewandten Natriums betrage. Phosphor gab ihm das 70fache seines Volumens an Wasserstoff, Magnesium 2 Vol., Lithium 100 Vol., Schwefel lieferte immer schweflige Säure.

Chlornatrium. *Faserig* krystallisirtes Kochsalz fand Battershall [2]) in Guano; es enthielt 4% fremde Salze und Eisenoxyd.

Die Salze aus der Mutterlauge der Saline von *Volterra* wurden von A. Funaro [3]) näher untersucht. Sie bestehen wesentlich aus NaCl, K^2SO^4, KCl, MgCl, Na^2SO^4 und $CaSO^4$.

Natriumsulfide. H. Böttger [4]) erhielt Na^2S aus Alkohol krystallisirt mit $5H^2O$, Na^2S^2 als gelbe Krystalldrusen mit $5H^2O$. Na^2S^3 scheidet sich bei sehr niederer Temperatur in goldgelben Krystallen mit $3H^2O$ aus. Das Tetrasulfid bildet leicht verwitternde orangerothe Krystalle mit $8H^2O$. Das Pentasulfid krystallisirt bei niederer Temperatur aus sehr concentrirter Lösung in orangegelben Krystallen mit $8H^2O$; die Krystalle verlieren bei 100° im Wasserstoffstrom einen Theil des Schwefels. Tetra- und Pentasulfid reagiren auf Bleihydroxyd wie Gemenge aus Monosulfid mit freiem Schwefel. Ein *Aethylnatriumbisulfid* konnte nicht erhalten werden, dagegen fand Vf., dass Aethylsulfid bei längerem Erhitzen mit Schwefel auf 180° in *Aethylpolysulfid* übergeht. Aethylsulfid wird durch Chlorschwefel, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure unter Abscheidung von Kohle und Schwefel zerstört.

Weiterhin discutirte Vf. die Constitution der Alkalipolysulfide von Geuther's Standpunkt aus, welcher in jedem Sulfid ein anderswerthiges Kalium annimmt, z. B. $\overset{III}{K^2}\overset{II}{S^3}$ etc. und wendet sich gegen die Ansicht Drechsel's, dass die höheren Sulfide dem Sulfit und Sulfat analog gebildet seien.

Natriumsulfat. L. C. de Coppet [5]) bemerkt, dass die Erklärung Thomsen's [6]), die beim Auflösen von wasserfreiem Natriumsulfat auftretende Wärme beruhe auf der Bildung des Hydrats

1) Ch. News **40**, 101.
2) Arch. Pharm. [3] **15**, 538. Proc. amer. chem. Soc. **2**.
3) Gaz. ch. it. **9**, 289.
4) Berl. Ber. **12**, 1469. Jen. Zeitschr. **18**, 76.
5) Berl. Ber. **12**, 248.
6) Berl. Ber. **11**, 2042. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 59.

$Na^2SO^4+H^2O$, nicht zulässig sei, da aus einer bei 35—40° gesättigten Lösung Krystalle von *wasserfreiem* Salz sich ausscheiden und nicht jenes Hydrat, wie Thomsen angab.

Sodaindustrie. Notizen aus dem Gebiet der Soda-Industrie brachte G. Lunge [1]).

Die *Darstellung von Soda, Potasche und Thonerde* bewirkt Karl Lieber [2]) durch Ueberleiten von Wasserdampf zu einer glühenden Mischung von Chlornatrium resp. Chlorkalium mit Kieserit und Bauxit oder Thoneisenstein. Es entwickelt sich Salzsäure unter Bildung von Alkalisulfat, worauf die Thonerde das Sulfat zersetzt, SO^2 austreibt und Alkalialuminat bildet, dessen Lösung später durch Kohlensäure zerlegt wird.

Soda und Pottasche gewinnt Ernst Siermann [3]) aus *Schwefelalkalien* durch Glühen mit Thonerde, wobei zunächst Aluminat und SO^2 entsteht, welche in die Bleikammer geleitet wird. Die Lösung des Aluminats wird durch Kohlensäure (Feuerungsgase) zersetzt. Die abgeschiedene Thonerde dient einem neuen Prozess.

Um die Rückbildung von *Schwefelnatrium* am Ende der Sodabildung bei dem Leblanc'schen Prozess zu vermeiden, fügt Walter Weldon [4]) $^1/_3$ der ursprünglich angewandten Menge von $CaCO^3$ kurz vor dem Abstich der Charge zu.

Zur Entfernung der Schwefelverbindungen in der Sodarohlauge benutzt Edw. W. Parnell [5]) metallischen Zink.

George Glover [6]) zerstört die Sulfide, Cyanide etc. der Rohsodalauge durch Zusatz von Weldon'schem Manganschlamm. In ähnlicher Weise verfährt man in der Fabrik Rheinau.

Die Entfernung der Cyanverbindungen bei der Sodafabrikation bewirkt Pechiney [7]) durch Zusatz von Sulfat zur fertigen Sodaschmelze. G. Lunge berichtete nun über die verschiedenen Erfahrungen, welche man darüber in der Praxis gesammelt hat und erwähnt andere Methoden, welche demselben Zwecke dienen sollen.

Lithium. Nach L. Dieulafait's [8]) Prüfung ist Lithium ebenso verbreitet in der Natur wie Kalium und Natrium und begleitet diese in allen Gesteinen der Primordialformation. In einem Cubiccentimeter Meerwasser des Mittelländischen Meeres und vieler anderen Meere ist es nachweisbar. Ebenso in den Mineralwässern,

1) Dingl. pol. J. **231,** 156, 266. 337, 443.
2) Berl. Ber. **12,** 1137. Dingl. pol. J. **233,** 349.
3) Berl. Ber. **12,** 140.
4) Berl. Ber. **12,** 139.
5) Berl. Ber. **12,** 2022.
6) Berl. Ber. **12,** 2192, 2388.
7) Dingl. pol. J. **232,** 529.
8) Ann. chim. phys. [5], **17**, 377. Compt. rend. **88,** 656.

welche aus den Ablagerungen früherer Meere ihren Salzgehalt entnehmen.

Die *Verbreitung des Lithiums* im Meerwasser etc. hat E. Marchand [1]) seiner Angabe nach schon 15 Jahre vor Erfindung der Spectralanalyse beobachtet.

Bestimmung des Lithiums. C. Rammelsberg [2]) fand, dass die von Meyer und von Fresenius angegebene Bestimmung des Lithion's als Phosphat nicht einmal annähernd richtig ist, da viel Natrium mit niederfällt.

Später erwähnt derselbe Vf. [3]), dass bei wenig Natronzusatz der Lithiumphosphatniederschlag nur geringere Menge an Natrium enthält, aber diese Fällung doch als Bestimmung unbrauchbar ist.

Die vom Vf. vorgeschlagene Trennung der Chloride des Li vom Na mittelst Aether-Alkohol habe sich gut bewährt.

Alkoholate des Chlorlithiums und *Chlormagnesiums* erhielt S. E. Simon [4]) durch Abkühlen der heissen Lösung jener Salze in absolutem Alkohol. Es wurden in solcher Weise dargestellt das *Aethylat* $LiCl+4C^2H^6O$, das *Methylat* $LiCl+3CH^4O$; ferner vom Magnesiumchlorid die Verbindungen $MgCl^2+6C^2H^6O$ und $MgCl^2+6CH^4O$. Auch über Alkoholate von Bromiden und von Chloriden des *Zinks* und *Kupfers* u. s. w. wurden bis jetzt noch nicht näher beschriebene Versuche ausgeführt.

Metaphosphorsaures Lithium, $LiPO^3$ wurde von G. Merling [5]) neuerdings analysirt. Das Salz wurde dargestellt aus Lithiumcarbonat und überschüssiger Phosphorsäure durch Eindampfen und Weitererhitzen bis Metaphosphorsäuredämpfe entweichen. Der erkaltete Krystallbrei wird mit kochendem Wasser ausgelaugt und gewaschen. Fast unlöslich in siedendem Wasser.

Pyrophosphorsaures Lithium, $Li^4P^2O^7$, wurde ebenfalls analysirt; es enthält 2 Mol. H^2O, von welchen das eine bei 100° austritt.

Analyse von *Lithionglimmer*. Diese Glimmer enthalten alle Natron und sind Verbindungen von normalen mit Halbsilicaten. Da Berwerth's Analysen unrichtig sind, so ist Tschermak's Berechnung ihrer Zusammensetzung ebenfalls hinfällig. C. Rammelsberg [6]).

Ammonium (s. auch bei Stickstoff.) L. Troost [7]) beschrieb

1) Compt. rend. **88**, 1084.
2) Berl. Monatsber. 1878, 613.
3) Wied. Ann. **7**, 157.
4) J. pr. Ch. **20**, 371.
5) Z. anal. Ch. **18**, 563.
6) Berl. Monatsber. 1878, 616. 1879, 248. Wied. Ann. **7**, 136.
7) Compt. rend. **88**, 578. Arch. Pharm. [3], **15**, 441.

Verbindungen von *Chlorammonium* und *Ammoniak* oder Chlorwasserstoff mit überschüssigem Ammoniak, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Salmiak und Verdichtung bei verschiedenen Temperaturen erhalten werden.

Erwähnt ist die Verbindung $HCl\,4NH^3$ (Chlorhydrat tétra-ammoniacal) Schmp. + 7°, und $HCl\,7NH^3$. Schmp. — 18°. Die Flüssigkeit zeigt die Eigenthümlichkeiten einer Ueberschmelzung.

Die Abhängigkeit der Dissociationstension von der Temperatur wurde durch Versuchsreihen festgestellt. Die Tension wächst rasch mit der Temperatur.

Das Verhalten kochender *Ammoniumsalzlösungen auf Metallsulfide* untersuchte Ph. de Clermont [1]). Die Sulfide des Bi, Cd, Cu, Pt und Hg werden nicht angegriffen; Antimontrisulfid zersetzt sich dagegen vollständig mit Salmiaklösung und liefert H^2S, welcher entweicht und $SbCl^3$ welches zurückbleibt. Zinnsulfid gibt Zinnsäure, ohne dass Zinn gelöst wird. Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Nickelsulfid liefern Chlorüre. Aus Gemengen lassen sich Mangan und Eisen, theilweise auch Kobalt, Nickel und Zink von Aluminium und Chrom durch Fällung der Lösung mit Schwefelammonium und längeres Kochen der Sulfide mit Salmiaklösung scheiden. Al^2O^3 und Cr^2O^3 werden nicht gelöst. Auch auf andere Metalle kann die Reaction *bei analytischen Bestimmungen* angewandt werden. Belege fehlen. Ammoniumsalze einiger organischer Säuren wirken ähnlich wie Salmiak.

Ammoniumhydrosulfid. Isambert [2]) folgert aus den Versuchen von Engel und Moitessier über die Absorption des Ammoniaks aus dem Dampf des Ammoniumhydrosulfids durch Kohle, dass letztere das Ammoniak besser absorbire als Schwefelwasserstoff, dass man aber nicht wie jene Chemiker einen Zahlenwerth über die Tension des Ammoniaks in jenem Dampf daraus ableiten könne. R. Engel und A. Moitessier [3]) antworten darauf.

Ueber *basische Ammoniumsulfide* kündigte L. Troost [4]) ebenfalls Untersuchungen an.

Triammoniumphosphat, $(NH^4)^3PO^4 + 5H^2O$ wurde von Fausto Sestini [5]) bezüglich des Gehalts an Wasser und bei 110° austreibbaren Ammoniaks (13,25%) untersucht.

1) Bull. soc. chim. **31**, 483. Compt. rend. 88, 972.
2) Compt. rend. **89**, 96.
3) Compt. rend. **89**, 237.
4) Compt. rend. **88**, 1267.
5) Gaz. ch. it. **9**, 301.

ALKALI-ERDMETALLE.

Barium. *Metall.* Zur Darstellung des von Böttger und später von Crookes aus Chlorbarium und Natriumamalgam erhaltenen *Bariumamalgams* machte Julius Donath [1]) einige Bemerkungen. Vf. fand jedoch, dass das nach dem Abdestilliren hinterbleibende Product *kein Barium* ist wie Crookes angab, sondern ein 62—77 Proc. Hg enthaltendes Amalgam, welches selbst bei Weissgluth nicht frei von Quecksilber erhalten werden kann. Alle Angaben über silberweisses Barium beziehen sich daher auf ein *Amalgam* desselben, während das reine Barium nur auf electrolytischem Weg gewonnen wird und eine gelbe Farbe besitzt.

Oxydation von Bariumjodid. Beim Glühen von Jodbarium in trockner Luft oder von Baryt in Joddampf und Luft entsteht nach S. S. Suguira und C. F. Cross [2]) *überjodsaures Barium.* Bariumcarbonat und Jod wirken beim Erhitzen nur bei Gegenwart trockner Luft auf einander ein, nicht aber im Vacuum.

Bariumhydroxyd und Chlor. Beim Ueberleiten von Chlorgas über trocknes Barythydrat $Ba(OH)^2$ wird nach J. Konigel-Weisberg [3]) kein Chlor aufgenommen. Je mehr Wasser aber zugegen ist, um so mehr Chlor wird absorbirt bis schliesslich alles oder fast alles Barium an Chlor gebunden ist d. h. auf 1 Mol. BaO 2 At. Cl kommen.

Anfangs wird wahrscheinlich Chlorid und Hypochlorit erzeugt, welches aber sogleich in Chlorat und Chlorid zerfällt. Die Gesammtwirkung erfolgt also nach der Gleichung: $6BaO + 12Cl = 5BaCl^2 + Ba(ClO^3)^2$.

Bariumcarbonat gibt nach Isambert [4]) beim Glühen in einem Stickstoffstrom Kohlensäure ab. Vf. erklärt daher die Wirkung der Kohle, bei deren Gegenwart Bariumcarbonat ebenfalls Kohlensäure entlässt, als verursacht durch die Umhüllung der Carbonattheilchen mit einer indifferenten Atmosphäre.

Strontium. *Siliciumstrontium.* Willm [5]) berichtete über ein von Schuchardt in Görlitz bei der Herstellung von Strontium erhaltenes Siliciumstrontium, welches mit verd. Salzsäure selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff liefert.

---

1) Berl. Ber. **12**, 745.
2) Berl. Ber. **12**, 135. Ch. Soc. J. 1879, 118. Arch. Pharm. [3] **15**, 373 aus Pharm. Journ. and Transact. 1879. 561.
3) Berl. Ber. **12**, 346.
4) Arch. Pharm. [3] **14**, 456. Journ. Pharm. Chim. [4] **27**, 454.
5) Bull. soc. chim. **31**, 145.

Trockenes *Strontiumhydroxyd* wird nach J. Konigel-Weisberg [1]) von trockenem *Chlor* nicht afficirt. Strontianhydrat mit etwa 5 aq. schien anfangs Hypochlorit zu bilden, welches aber später in Chlorat und Chlorid umgesetzt wurde. Strontiankrystalle (mit 8 aq.) lieferten dieselben Producte.

Die Existenz des *Strontiumoxydsulfids* von Schöne erklärte A. Geuther [2]) für zweifelhaft.

Calcium. Nichtelementare Natur des Metalls. Auf Grund spectroscopischer Versuche vermuthete schon H. Fleck [3]), dass Kalk keine einfache Erde, sondern eine Gruppe ähnlicher Substanzen sei. E. Cappell [3]) gelangt zu demselben Resultat, indem die relative Helligkeit der δ=Linie des Calciums bei Zunahme des Alters der Calcite, verschiedenem Vorkommen wächst. Die Lichtstärke nimmt auch zu mit wachsendem Winkel der Grundrhomboeder. Hieraus folgert Cappell, dass die δ-Linie *allein* ein Element repräsentire und verallgemeinert seinen Schluss dahin, dass die Annahme am natürlichsten scheine, jedes Element werde durch *eine einzige Linie* repräsentirt, und die Zahl der Linien stelle die Anzahl der Elemente dar.

Als empfindliches *Reagens auf Kalk* empfahl Sonstädt [4]) *wolframsaures Natrium.*

Kalkwasser. Ueber die Herstellung des officinellen Kalkwassers und seines *Kalkgehalts* machte L. Cocx [5]) einige Mittheilungen.

Die bei Einwirkung von *Brom auf Kalkhydrat* entstehende braunrothe Masse enthält nach J. Konigel-Weisberg [6]) alles Brom in wirksamem Zustand. Der Bromkalk ist durch Wärme nicht so leicht zersetzbar wie in Gmelin's Handbuch angegeben ist; die Lösung kann ohne erhebliche Zersetzung gekocht werden.

Caliumoxyd und Kohlensäure. Wasserfreies Calciumoxyd nimmt bekanntlich erst bei höherer Temperatur Kohlensäure auf, und zwar scheint das Zerfallen des Calciumcarbonats bei nahezu derselben Temperatur, bei 360—400° einzutreten. K. Birnbaum und M. Mahn [7]) bestätigten, dass Kalk selbst bei 326° (im Bleibad) keine Kohlensäure aufnimmt; dagegen begann dieselbe bei 415° (Zinkbad) und nahm zu mit der Dauer der Einwirkung. Nach 50 Stunden war etwas mehr als die Hälfte der theoretischen Menge an CO^2 aufgenommen. Bei noch längerer Dauer ergab sich auffallender

---

1) Berl. Ber. **12**, 511.
2) Jen. Zeitschr. **13**, Suppl. 116.
3) Z. anal. Ch. 18, 466 aus Naturforscher, **12**, 29.
4) Pharm. Z. Russl. **18**, 679.
5) Arch. Pharm. [3], **14**, 145.
6) Berl. Ber. **12**, 513.
7) Berl. Ber. **12**, 1547.

Weise wieder ein geringerer Kohlensäuregehalt. Die Dissociationsgrenze liegt demnach bei der Schmelztemperatur des Zinks.

Calciumoxysulfide. Die beiden bekannten Calciumoxysulfide wurden von A. Geuther[1]) eingehend untersucht. Für die sog. Herschell'schen Krystalle, welche beim Kochen von Kalkmilch mit Schwefel und Abkühlen entstehen, ergab sich, dass dieselben nicht die Verbindung von Calciumtetrasulfid mit Kalk, wie Schöne meint, sind, sondern Calciumtrisulfid mit Calciumoxyd $CaS^3 + 2CaO + 10$ oder 11 aq. Für die Buchner'schen, aus Calciummonosulfid gewonnenen Krystalle ergibt sich die Formel $CaS^3 + 3CaO + 14$ oder 15 aq.

In einer weiteren Abhandlung, auf welche nur verwiesen werden kann, discutirt Vf. vom allgemeinen Standpunkt aus die *Constitution der Polysulfide und Polyoxyde*, verbreitet sich über die Natur der sog. *Molecularverbindungen* und unterscheidet zwischen absoluter oder *Maxivalenz*, welche z. B. für Wasserstoff mindestens 3 oder vielleicht 5 ist, für Kalium mindestens 5 etc. und der »*partiellen Valenz*« in einer vorliegenden Verbindung.

Fünffach gewässertes *Calciumcarbonat* beobachtete Emil Pfeiffer[2]) als Absatz in einem Brunnenrohr.

Thaumasit, $CaSiO^3 \cdot CaCO^3 \cdot CaSO^4 + 14H^2O$ aus Jemtland beschrieb. G. Lindström[3]).

Ankerit, Dolomit, Breunerit, Brucit, Pyroaurit, Igelströmit von Unst, Schottland. Analysen von F. Heddle[4]).

Magnesium. *Darstellung des Metalls.* Magnesium will Thomas Heskin[5]) dadurch darstellen, dass Wasserstoff oder Kohlenoxyd (Generatorgase) durch geschmolzenes Chlormagnesium geleitet werden.

Reaction auf Magnesium. Auf *Magnesium* kann man nach Schlagdenhauffen[6]) ohne Calcium, Barium und Strontium entfernen zu müssen, durch eine Lösung von Jod in Alkalilauge (Jod ist bis zur Gelbfärbung zuzufügen) prüfen, wobei ein braunrother Niederschlag entsteht, dessen Zusammensetzung noch nicht untersucht ist.

Eine *massanalytische Bestimmungsmethode* des Magnesiums begründet H. Precht[7]) auf die Unlöslichkeit der durch Kali gefällten Magnesia; der Ueberschuss an Kali wird zurücktitrirt. Belege sind

1) Jen. Zeitschr. **13**, Suppl. 101, 119.
2) Arch. Pharm. [3], **15**, 212.
3) Berl. Ber. **12**, 1723.
4) Groth Z. **3**, 330.
5) Berl. Ber. **12**, 1362.
6) Pharm. Z. Russl. **18**, 144. Z. d. Oestr. allg. Apoth. Ver. 1879.
7) Z. anal. Ch. **18**, 438.

beigefügt. Eine weniger genaue *Trennung der Chloride des Mg* von den Alkalien und alkalischen Erden kann auf die Löslichkeit des Chlormagnesiums in Alkohol und Aether basirt werden.

Aus sog. *Magnesiamixtur* fällen die meisten Alkalisalze, insbesonders Jodkalium nach d'Arcy Power[1]) Magnesiumhydroxyd, doch wird diese Angabe wenigstens bezüglich des Jodkalium's von H. Fresenius[2]) als irrig bezeichnet.

Ueber die *Bindungsweise des Magnesiums in Mineralwassern* etc. lieferte R. Bohlig[3]) Beiträge, aus welchen hervorgeht, dass eine Lösung von Magnesiumchlorid mit festem Natriumbicarbonat vermischt, letzteres löst, worauf aber nach einigem Stehen normales $MgCO^3$ sich ausscheidet. Vf. zieht hieraus Schlüsse gegen eine von P. Cloetz gegebene Erklärung bezüglich der Bildung von Salzseen, und diskutirt dann die Frage, inwiefern die Umsetzung der Salze im Speisewasser den Dampfkesseln gefährlich werden könne. Gehalt an $MgCl^2$ und NH^4Cl könne nur bei völlig neutralem Wasser nachtheilig sein, nicht aber bei Gehalt an Magnesiumcarbonat. Na^2SO^4 und $MgCl^2$ setzen sich bis zu 200° C um in NaCl und $MgSO^4$. Auch für die *Berechnung der Mineralwasseranalysen* sind jene Umsetzungen von Wichtigkeit.

Aus *Kainit* lässt sich das *Chlormagnesium* nach F. Dupré und C. N. Hake[4]) durch Zusatz von conc. Magnesiumsulfatlösung entfernen.

Kleine Quantitäten *kohlensaures Magnesium* werden durch *Kochen* mit Wasser völlig in Oxyd überführt (H. Tornöe[5])).

Künstliche und natürliche *Carbonate* und *Silicate* des Magnesiums reagiren nach Richard[6]) alkalisch.

Dolomit. Analysen. V. v. Zepharovich[7]).

Kjerulfin ist nach F. Pisani[8]) identisch mit Wagnerit. (Fluorhaltiges Magnesiumphosphat.)

ERDMETALLE.

Aluminium. Das chemische *Aequivalent* des Aluminiums bestimmte A. Terreil[9]) durch Zersetzen von Chlorwasserstoffgas durch das erhitzte Metall und Auffangen des Wasserstoffs. Das

1) Ch. News **39**, 225. Arch. Pharm. [3], **15**, 274.
2) Z. anal. Ch. **18**, 583.
3) Arch. Pharm. [3], **14**, 438.
4) Berl. Ber. **12**, 1361.
5) J. pr. Ch. **20**, 44.
6) Groth Z. **3**, 631.
7) Groth Z. **4**, 114, 116.
8) Compt. rend. **88**, 242.
9) Bull. soc. chim. **31**, 153.

Aequivalent ergab sich zu 9,01. Die Zusammensetzung des schneeweissen Chlorids ergab diejenige des gewöhnlichen Aluminiumchlorids Al^2Cl^6; eine niedrigere Chlorstufe hatte sich nicht gebildet.

Aluminiumchlorid und schweflige Säure. Aluminiumchlorid verbindet sich nach A. Adrianowsky [1]) mit Schwefligsäuregas zu einem dickflüssigen, bei —10° glasartig erstarrenden Liquidum von der Formel $AlCl^3SO^2$. Beim Erhitzen entweicht SO^2, S^2Cl^2 und es wird Aluminiumchlorid und -sulfat gebildet. Wasser entwickelt schweflige Säure, *Benzol* reagirt lebhaft unter Salzsäureabspaltung. Nach dem Behandeln mit Wasser und Salzsäure wird im letzteren Fall *benzolschweflige Säure* $C^6H^5_SO^2H$ erhalten. Vf. versinnlicht die Reactionen durch folgende Gleichungen: $AlCl^3SO^2Cl + C^6H^6 = HCl + AlCl^2_SO^2\text{-}C^6H^5$; $AlCl^2_SO^2_C^6H^5 + 2H^2O = Al(OH)^2SO^2_C^6H^5 + 2HCl$ und $2Al(OH)^2SO^2_C^6H^5 + 6HCl = Al^2Cl^6 + 2C^6H^5_SO^2H + 4H^2O$.

Aluminiumchlorid und Essigsäure-Anhydrid geben nach Adrianowsky [2]) *Chloracetyl* und Aluminiumacetat.

Schwefelsäure-Anhydrid liefert bei 50—60° die Verbindung $AlCl^2SO^3Cl$, welche sich bei höherer Temperatur unter Austritt von SO^3 zersetzt. Gustavson bemerkt hiezu, dass die von Friedel und Crafts bezüglich der Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Benzol hypothetisch vorausgesetzte Verbindung $Al^2Cl^5_C^6H^5$ nicht nothwendig angenommen werden müsste, da jene Reactionen auch bei Einwirkung der Säureanhydride auf die Verbindung $Al^2Cl^6 \cdot 6C^6H^6$ stattfinden können; letztere Verbindung entsteht sobald Aluminiumchlorid mit Benzol zusammentrifft. Das Aluminiumchlorid spielt also eine doppelte Rolle; einerseits verbindet es sich mit Benzol, andererseits überführt es die Anhydride in Chlorverbindungen, welche unter HCl Entwicklung auf jene Verbindung wirken. Die Wirkung ist also keine katalytische.

Thonerde und Alkalicarbonate gewinnt J. H. C. Behnke [3]) durch Glühen von *Bauxit* mit Natriumsulfat, Kohle und etwas Eisenoxyd; das Product wird ausgelaugt und die Lösung mit Kohlensäure zersetzt.

Alkalische Thonerdelösungen und Schwefelwasserstoff. Aus Lösungen von Thonerde in Kali- oder Natronlauge schlägt nach Gerhard Lösekann [4]) Schwefelwasserstoff sämmtliche Thonerde nieder; kocht man hierauf die Flüssigkeit sammt Niederschlag, so

---

1) Berl. Ber. 12, 688, 853.
2) Bull. soc. chim. 31, 199, 495.
3) Berl. Ber. 12, 2023.
4) Berl. Ber. 12, 56.

wird er gelöst. Bei Anwesenheit von *Zinkoxyd* in der alkalischen Lösung wird dieses vor der Thonerde gefällt. Sind beide Oxyde gefällt, so kann die Thonerde durch Natronlauge allein wieder gelöst werden.

Alkalische *Chromoxydlösung* verhält sich analog der Thonerde, nur löst sich das gefällte Hydrat beim Kochen nicht wieder auf. Unmittelbar nach der Fällung wird es von Natronlauge gelöst, später nicht mehr.

Cross[1]) beobachtete (wie schon Andere vor ihm Ref.), dass die Gegenwart von Ammoniumsalzen die Löslichkeit der Thonerde in Ammoniak vermindert. Der aus ammoniakalischer Lösung durch Kochen abgeschiedene Niederschlag besitze bei 100° getrocknet die Formel Al^2O^3 und nehme beim Glühen nicht an Gewicht ab.

Aluminiumcarbonat. Wird eine Alaunlösung mit Soda siedend gefällt, so entsteht nach Urbain und Reboul[2]) ein gelatinöser hornartig trocknender Niederschlag, *kalt* gefällt, ist der Niederschlag leicht filtrirbar und bildet nach dem Trocknen ein weisses Pulver. Das kalt erhaltene Präcipitat löst sich in Säuren unter Kohlensäureentwicklung. Aus Aluminiumsulfat und Ammoniumcarbonat wurde dieselbe Verbindung erhalten, deren Formel $(Al^2O^3)^2CO^2 + 8H^2O$ ist. Bei 30° schon zersetzt sich der Körper unter Kohlensäureabgabe.

Lawrence Smith[3]) bemerkte hierzu, dass er in Canada ein Aluminium-Natriumcarbonat, *Dawsonit,* genannt in Krystallen gefunden habe.

Ultramarin. E. Büchner[4]) veröffentlichte einen Brief, welcher darthun soll, dass Chr. Gmelin zuerst das Ultramarin künstlich hergestellt habe, wogegen Loir[5]) behauptete, dass Guimet bereits im Juli 1826 künstliches Ultramarin bereitet habe, wie aus seinem Versuchsheft hervorgehe.

R. Heinze[6]) gab eine Broschüre heraus, in welcher er sich bemüht, aus Laboratoriumsversuchen die mit 50—60 gr. Salzgemisch ausgeführt wurden, die Herstellungskosten des Ultramarins aus den verschiedenen Mischungen zu berechnen.

Rud. Rickmann[7]) stellte das Ritter'sche *weisse Ultramarin*

1) Arch. Pharm. [3], **15**, 169. Pharm. J. and Transact. 1879, 843.
2) Compt. rend. **88**, 1133.
3) Compt. rend. **88**, 1135.
4) Chemiker Ztg.
5) Monit. scient. [3], **9**, 1218.
6) Dingl. pol. J. **231**, 363 aus R. Heinze. Ein Beitrag zur Ultramarinfabrikation. Dresden 1879.
7) Dingl. pol. J. **232**, 164. Monit. scient. [3], **9**, 874.

sowohl mittelst Soda und Schwefel, wie mit Hülfe von Natriumsulfat und Kohle dar und erhielt bei der Analyse Zahlen, welche ebenso wie diejenigen Hoffmann's und Ritter's auf die Formel $2Na^2Al^2Si^2O^8 \cdot Na^2S$ besser stimmen als auf die Hoffmann'sche, doppelt soviel Na^2S enthaltende Formel. Den Uebergang des weissen Ultramarins durch Erhitzen in Salzsäuregas erklärt Vf. durch Austritt von Na^2O aus dem Silicat und gibt für das Ultramarinblau die empirische Formel $Na^4Al^4Si^2O^8S$, später bezeichnet er die Formel des Ultramarins, welches er früher als frei von Aluminium erklärt hatte, in seiner reinsten Form als Na^2SSiO^2, Al^2SiO^5. Es enthalte also ein hypothetisches »Natriumsulfosilicat«, d. h. ein Natriumsilicat, in welchem der mit dem Natrium in Verbindung stehende Sauerstoff durch Schwefel ersetzt sei. Vf. bringt einige Gründe, welche dafür sprechen, dass die Reaction in obigem Sinn verlaufe und erwähnt, dass Lehmann's Formeln mit der Ueberführung des weissen Ultramarins durch SO^2 nicht im Einklang stünden.

Grünes Ultramarin betrachtet Vf. als ein *Gemenge* von weissem und blauem Ult. und gibt für das unter Kieselsäurezusatz dargestellte Ultramarin auch einige Bildungsgleichungen.

Knapp [1]) verwahrte sich gegen die ihm von R. zugeschobene Ansicht, die Bläuung des weissen Ultramarins beruhe auf Austritt von Natrium.

Nach Arthur Lehmann [2]) soll sehr verdünnte Salzsäure aus Ultramarin nur Natrium ausziehen und die Verbindung $Al^2Si^2O^7$ hinterlassen, welche als ein *Säureanhydrid* betrachtet wird, das sich mit Oxyden und Sulfiden verbinden könne. Vf. glaubt, dass der Austritt von Natrium beim Bläuen des grünen Ultramarins die Reaction mitbestimme, entgegen seiner früheren Ansicht und glaubt, dass sein »Endproduct Blau« keinen als H^2S entwickelbaren Schwefel enthalte. Für dasselbe berechnet der Vf. versuchsweise die Formel $32Na^2O \cdot 30Al^2O^3S^{19}$ und andere mehr und antwortet schliesslich auf Rickmann's Angriff.

A. Rinne [3]) bestimmte in grünen und blauen rohen Ultramarinproben, welche demselben Brand entstammten, die auswaschbare Sulfatmenge und den durch Säuren austreibbaren Schwefelwasserstoff (incl. SO^2). Bei zunehmender Bläuung nimmt die Menge des Sulfats zu, die des H^2S ab, woraus Vf. folgert, dass das Schwefelnatrium im Ultramarin »als solches« vorhanden und nicht chemisch

1) Dingl. pol. J. **232**, 384.
2) Dingl. pol. J. **233**, 331.
3) Berl. Ber. **12**, 1323.

gebunden, sondern mechanisch gelöst sei. Das Ultramarin sei daher keine wahre chemische Verbindung. Röthliche Ultramarine, Violett und Rosa entwickeln nur SO^2. Der Uebergang der einzelnen Farbtöne beruhe also auf einer Bildung von *Sauerstoffsäuren* des Schwefels. Die Wirkung eines Kieselsäurezusatzes bei der Bereitung des säurebeständigen Ultramarins führt Vf. auf die Bildung von umhüllendem Wasserglas zurück. Diese Ultramarine haben übrigens einen hohen Schwefelgehalt und in Folge dessen (?) einen satten Farbenton.

E. W. Büchner [1]) erhielt beim Erhitzen der Elemente Na, Al und Si im Schwefelwasserstoffstrom eine schwarze Masse, welche nach dem Auswaschen beim Erhitzen an der Luft, im Sauerstoff oder mit Kaliumchlorat ein selbst mit blossem Auge wahrnehmbares Ultramarinblau lieferte. Vf. schliesst hieraus, dass Schwefelmetalle im Ultramarin nicht vorhanden seien.

Silber-Ultramarin. Das von K. Heumann [2]) aus reinblauem, nur mit Thon ohne Kieselsäurezusatz dargestelltem Ultramarin durch Einwirkung von Silbernitrat erhaltene hellgelbe *Silberultramarin*, scheidet bei der Zersetzung durch verdünnte Säuren (HCl oder HNO^3) ohne eine Spur H^2S zu entwickeln, *ein Drittel* des Silbers als Sulfid aus, während zwei Drittel als Chlorsilber resp. Silbernitrat auftreten. Dass diess keine zufällige Regelmässigkeit sein kann, ergab sich daraus, dass auch Silberultramarin aus Ultramarinblau von einer anderen Fabrik dieselbe Gesetzmässigkeit und ebenso fast genau denselben Silbergehalt ergab. Dem Ag^2S ist freier Schwefel beigemischt.

Durch Kochen mit Chlornatriumlösung können selbst bei 48-stündiger Einwirkung nicht mehr als *zwei Drittel* des Silbers im Silber-Ultramarin durch Natrium ersetzt werden. $^2/_3$ des Silbers sind also leicht ersetzbar, folglich ist $^1/_3$ im Molekül fester gebunden.

Hieraus ist zu schliessen, dass dasjenige Silberatom, welches bei der Zersetzung des Silber-Ultramarins sich mit Schwefel verbunden abscheidet, schon im Molekül fester gebunden ist, und sich nicht durch kochende Chlornatriumlösung eliminiren lässt. Das neu entstehende, aus homogenen meergrünen durchsichtigen Körnchen bestehend, dürfte wohl ein Ultramarin sein, in welchem $^2/_3$ des einwerthigen Metalls durch Natrium und $^1/_3$ durch Silber gebildet sind.

1) Berl. Ber. 12, 234.
2) Berl. Ber. 12, 60.

Kalium-Ultramarin. Der Uebergang des Silber-Ultramarins in blaues Kalium-Ultramarin durch Schmelzen mit Haloidalkalien, besonders Jodkalium, besteht nach Karl Heumann[1]) in einer *äquivalenten* Ersetzung des Silbers durch Kalium. Die Zusammensetzung des Kalium-Ultramarins ergab ein Atomverhältniss, welches mit demjenigen des Natrium- und Silberultramarins übereinstimmt. Aus den betreffenden Zahlen ist zu ersehen, dass die untersuchten Ultramarine der ohne Kieselsäurezusatz hergestellten Reihe auf 2 Atome Schwefel, 6 Atome des einwerthigen Metalls, und 4,5 At. Aluminium und 4,9—5 At. Silicium enthalten. Da indess nicht vermeidbare Nebenreactionen bei der Ultramarinbildung (in Folge der Lufteinwirkung etc.) den Gehalt an Al und Si etwas erhöhen, so *muss* die reine Ultramarinverbindung weniger Al und Si enthalten. Bei einem Verhältniss von 4 At. Si und 4 At. Al auf 6 At. Na würde das Ultramarin eine dem Hauyn analoge Formel besitzen.

Das *Kaliumultramarin* bildet ein prächtig lasurblaues Pulver. Wurde das Silberultramarin vor der Umsetzung mit Jodkalium an der Luft soweit erhitzt, bis es eine röthliche Farbe zeigte, so entstand bei der Einwirkung schmelzenden Jodkaliums ein *grasgrünes Kalium-Ultramarin.* Durch verd. Säuren wird Kalium-Ultramarin unter H^2S-Entwicklung und Schwefelabscheidung zerlegt. Mit Silbernitratlösung digerirt, geht es sofort in gelbes Silber-Ultramarin über.

Karl Heumann[2]) gab vorläufig als Resultat seiner Untersuchungen an, dass im Silber-Ultramarin die Atomzahl des einwerthigen Elements durch 3 theilbar und das Dreifache der Atomzahl des Schwefels sei, welcher im reinen, von Sauerstoffverbindungen des Schwefels freien Ultramarin als *Bisulfid* gebunden ist. Aus den Analysen verschiedener Ultramarine (von verschiedener Darstellung und aus verschiedenen Fabriken stammend) ergibt sich die empirische Formel $M'^3Al^2Si^2SO^{7,7-9,7}$; welche der Anwesenheit von Bisulfid wegen in $M^4Al^4Si^4O^{15,4-19,4}+M^2S^2$ umzuwandeln ist. Ultramarinblau ist hiernach $Na^4Al^4Si^4O^{15,4\ 19,4}+Na^2S^2$, und besitzt somit eine dem Hauyn $Na^4Al^4Si^4O^{16}+Na^2SO^4$ analoge Formel. Letzterer geht durch *Glühen in Wasserstoffgas* über in das Ritter'sche *weisse Ultramarin* $Na^4Al^4Si^4O^{16}+Na^2S$, welches durch SO^2 oder HCl blau gebrannt werden kann, aber dabei kein ideales Ultramarin, sondern ein Gemenge desselben mit Silicat liefert. Durch Zutritt *nascirenden* Schwefels gehe das Ultramarinweiss in

1) Berl. Ber. **12**, 784.

2) Berl. Ber. **12**, 2184 aus Tagebl. d. Naturforsch. Vers. Baden 1879.

Ultramarinblau von der bezeichneten Zusammensetzung über. Der nascirende Schwefel wird beim Ultramarinbrand aus dem überschüssigen Natriumsulfid und der in Folge des Luftzutritts gebildeten schwefligen Säure geliefert. Das Fabrikultramarin erscheine abgesehen von seinem selbstverständlichen ziemlich geringen Ueberschuss an Kieselsäure und Thonerde als $Na^4Al^4Si^4O^{16} \cdot Na^2S^2$, d. h. als ein den Mineralien der Lasursteingruppe correspondirend zusammengesetztes Silicat. Eine ausführlichere Abhandlung, welche die Belege zu vorstehender Notiz bringt ist theilweise erschienen [1]).

Der erste Theil dieser Abhandlung beschreibt die analytischen Methoden und Berechnungsweisen; dann folgen Analysen von reinstem sog. rein blauem Ultramarin aus der Marienberger Fabrik, welches in Silberultramarin überführt wurde. Der Uebergang wurde quantitativ verfolgt und das Product mehrfach analysirt. Dann werden seine Reactionen zunächst qualitativ eingehend beschrieben. Zu erwähnen ist, dass Silberultramarin fast die gleiche Zusammensetzung besass, gleichgültig ob es aus Marienberger oder Nürnberger Ultramarinblau dargestellt worden war.

Die Bildung *rother* und *gelber Producte* in Ultramarinöfen an den der Luft ausgesetzten, heissesten Stellen der Masse führt E. W. Büchner [2]) auf die Wirkung von Schwefelsäure-Anhydrid zurück. Fertiges Blau geht bei 350—400° durch Berührung mit SO^3 in violette, rothe und schliesslich gelbe Farben über, welche ärmer an Natrium sind. Wird trocknes Chlorgas bei 410° über noch nicht fertig gebildetes Ultramarinblau geleitet, so erhält dasselbe eine violette dann rothe und nun sehr rasch eine citrongelbe Farbe, während in die Vorlage weisse Nebel übergingen, welche nur SO^3 sein konnten, obwohl keine Schwefelsäure nachgewiesen werden konnte. Die Angabe in dem Patent der Nürnberger Fabrik, das rothe Ultramarin sei ein Hydroxylderivat, wird durch die Erzeugung eines rothen Products durch trocknes Chlor unwahrscheinlich gemacht.

F. Knapp setzte seine mit Ebell begonnenen [3]) Versuche fort und erwähnte, dass beim Schmelzen von *Borax* mit Natriumschwefelleber und Zufügen von Borsäure eine anfangs schwarze Schmelze erhalten wird, welche allmählig in ein blaues durchsichtiges Glas übergehe, dessen Farbe in's Violette sticht, aber weniger tief wie die des Ultramarins ist. Bei stärkerem Erhitzen wird die Masse

1) Ann. Ch. **199**, 253.
2) Dingl. pol. J. **231**, 466.
3) Dingl. pol. J. **228**, 479.

schwarz, dann nochmals blau. Vf. erklärt dann das Auftreten der blauen Farbe beim Schmelzen von Rhodankalium durch Ausscheidung von Schwefel in Folge einer Dissociation, welche beim Erkalten zurückgeht, da die Schmelze wieder weiss wird. Bei Silicaten und Boraten werde dieser Rückgang durch die Kieselsäure und Borsäure verhindert. Das vorübergehende Auftreten der blauen Farbe beim Erhitzen der Lösung von weinschwefelsaurem Kalium mit Kaliumhyposulfit, beim Vermischen von Eisenchlorid mit Schwefelwasserstoff, von SO^3 mit Schwefel wird ebenfalls durch Abscheidung von Schwefel erklärt. Thonerde und auch Kieselsäure allein werden durch Erhitzen mit Schwefel (blau) gefärbt. Aus diesen Thatsachen wird geschlossen, dass zur Hervorbringung von Ultramarin Thonerde nicht nöthig sei, und dass Kieselsäure durch Borsäure ersetzt werden könne. Eine ganze Reihe von Stoffen, wie Aluminiumborat, Zinnoxyd, Calciumphosphat, Porzellan, Glas etc. können ebenfalls gebläut werden, doch sind alle diese Tastversuche, die nur im kleinsten Massstab (auf dem Platinblech etc.) angestellt wurden, von zweifelhaftestem Erfolg.

Nach T. Morel [1]) wird das *Lasursteinblau* leichter durch Alaun zersetzt wie künstliches Ultramarin. Weiter besprach Vf. die verschiedenen Bestandtheile des letzteren und die anzuwendenden analytischen Methoden; sowie die technische Prüfungsweise und gab schliesslich einige Reactionen an, um mehrere *blaue Farbstoffe* des Handels unterscheiden zn können.

Organische Ultramarine. De Forcrand [2]) erhielt durch mehrfach wiederholtes 60 bis 70stündiges Erhitzen von Silberultramarin (nach Heumann's Angabe bereitet) mit Jodäthyl auf 180°, unter Erneuerung des Jodäthyls, ein hellfahlgraues Pulver, welches beim Erhitzen Schwefeläthyl lieferte; mit Chlornatrium erhitzt geht es in hellblaues Ultramarin über. Hiernach sei also das Produkt ein organisches Ultramarin. Die Analysen ergaben jedoch Zahlen, welche absolut nicht mit einer Ersetzung des austretenden Silbers durch C^2H^5 stimmen und bei der Elementaranalyse ergab ein ganz anderes Verhältniss zwischen C und H. Mit Jodallyl, Chlorbenzyl etc. wurden ähnliche Resultate erzielt. Tetramethylammoniumjodür gab ein graues Pulver unter Austritt von Jodsilber.

Aluminit, $Al^2SO^6 + 9H^2O$, von Mühlhausen. R. Raffelt [3]).

---

1) Monit. scient. [3], 9, 785.
2) Mémoires de l'Academie à Lyon 1879. Compt. rend. 88, 30. Bull. soc. chim. 31, 16. Ann. chim. phys. [5], 17, 559.
3) Groth Z. 4, 102.

Coquimbit aus Chile. Eisen-Aluminiumsulfat. A. Arzruni[1]).

Dawsonit aus Montréal (Aluminium-Natriumcarbonat). A. Des Cloizeaux[2]).

Zinkspinell von Brasilien. Analyse. Damour[3]).

Hydrargillit und *Gibbsit* von Guyana. (Thonerdehydrate.) E. Jannetaz[4]).

Spinell von Tiriolo (Calabrien) besitzt nach F. Mauro[5]) die Zusammensetzung $Al^2(Zn^{5/9}Mg^{3/9}Fe^{1/9})O^4$ mit 0,35 Proc. Antimonoxyd in Substitution einer äquivalenten Thonerdemenge. D = 3,7.

Cerit-, Samarskit etc. -metalle. Von den *spec. Gewichten* und *Atomvolumina* der Metalle der Cergruppe und ihrer Oxyde handelt eine Mittheilung R. Hermann's[6]) aus welcher hervorgeht, dass die Cermetalle eine eigenthümliche Gruppe bilden, welche in der Mitte steht zwischen den Erdmetallen und den Metallen der Eisengruppe. Eine Tabelle ist beigefügt, welche das Atomgewicht, Atomvolum, das berechnete und das gefundene specif. Gewicht der Erd- und Cermetalle, sowie deren Oxyde enthält.

A. Cossa[7]) setzte seine Untersuchung über das *Vorkommen von Ceritmetallen fort* (*Cer. Lauthan, Didym*). In Apatiten und Scheeliten wurden 0,2 bis 0,3 Proc. Ceritoxyde gefunden.

Didymwolframiat, $DiWO^4$ (Di = 96), ein röthlicher, amorpher Niederschlag wurde durch Fällen von Didymnitrat mit Natriumwolframiat erhalten. Wird das Product mit Kochsalz bis zur Verflüchtigung des letzteren geglüht, so entstehen röthlich gelbe Krystalle von Didymwolframiat.

Scheelitkrystalle können künstlich durch Glühen von amorphem Calciumwolframiat mit etwas Didymsalz und Chlornatrium erhalten werden.

J. L. Soret[8]) erwähnt eine ganze Reihe von Erdmetallsalzlösungen, welche gleich den Cerverbindungen nur durch *ultraviolette Strahlen zum Fluoresciren* gebracht werden.

In einer längeren Abhandlung theilte J. L. Soret[9]) seine Untersuchungen mit über die *Absorptionslinien*, im ultravioletten Theil des Spectrums der Gadoliniterden. Erwähnt sind Didym, Yttryum, Erbium, Terbium, eine Erde X, Cerium, Lanthan. Die

1) Groth Z. **3**, 516.
2) Groth Z. **3**, 635.
3) Groth Z. **3**, 641.
4) Groth Z. **3**, 640.
5) Berl. Ber. **12**, 685. Gaz. ch. it. **9**, 70.
6) J. pr. Ch. **19**, 172.
7) Berl. Ber. **12**, 362, 683. Gaz. ch. it. **9**, 118.
8) Compt. rend. **88**, 1077.
9) Arch. sc. ph. nat. **63**, 89. Compt. rend. **86**, 1062.

Chlorüre von Thorium, Beryllium, Aluminium, Chrom, Eisen geben keine Absorptionsbanden, aber die Durchsichtigkeit vermindert sich in dem Masse als die Brechbarkeit der Strahlen zunimmt. Vf. vermuthet, dass das von Smith *Mosandrum* genannte Element nicht mit dem Metall der Erde X identisch ist, sondern mit dem *Terbium*.

Erbium und **Yttrium** stellten T. S. Humpidge und W. Burmey [1]) aus Gadolinit nach Bunsen's Methode dar, erhielten jedoch keine zusammenhängende Metallmasse. Mit Hülfe des Erbiumoxyds fanden sie als das Atomgewicht des Metalls die Zahl 171,61.

Marignac hatte nachgewiesen, dass die seither *Erbinerde* genannte rosarothe Erde noch eine neue das Molekulargewicht 131 erreichende weisse Erde, die **Ytterbinerde** enthalte. L. F. Nilson [2]) stellte diese Erde nach Marignac's Methode dar (aus einer theils aus Gadolinit, theils aus Euxenit gewonnenen Erbinerde vom Moleculargewicht 129,25) und fand die Zahl 127,6 als Mol. Gew., was auf die Anwesenheit einer Erde von niedrigerem Mol. Gew. schliessen liess.

Durch oft wiederholtes Schmelzen des Nitrats wurde ein basisches unlösliches Salz abgeschieden, während die in Lösung bleibende Erde stets dasselbe Mol. Gew. 131 zeigte, weiss ist und keine Absorptionsstreifen zeigt, wodurch Marignac's Angaben über die *Ytterbinerde* bestätigt sind.

Das unlöslich abgeschiedene basische Nitrat wurde oftmals in gleicher Weise abgetrieben und das Mol. Gew. seiner Erde sank dabei nach 21 Zersetzungsreihen bis 105,83 (für RO) herab. Mangel an Material verhinderte die Fortsetzung des Verfahrens, doch gab die Erde ein von Rob. Thalén beschriebenes, von dem der übrigen Erden völlig verschiedenes Funkenspectrum. Nilson gab dem dieser Erde zu Grunde liegenden Element den Namen *Scandium*, da es bisher nur in skandinavischen Mineralien beobachtet wurde. Die Erde ist weiss, ihre Lösungen geben keine Absorptionsstreifen und ihr Nitrat wird bei relativ niederer Temperatur wie es scheint vollständig zerlegt. Das Atomgewicht des Scandiums muss (aus ScO berechnet) kleiner als 90 sein; doch glaubt Vf. dass der leichten Zersetzbarkeit des Nitrats zu Folge, das Oxyd nicht die Formel ScO, auch nicht Sc^2O^3, analog der Ytterbinerde, besitzen könne; es bleibt dann nur ScO^2 möglich und Scandium ist ein

1) Ch. Soc. J. 1879, 111. Berl. Ber. 12, 135.

2) Compt. rend. 88, 642, 645. Berl. Ber. 12, 550, 554.

vierwerthiges Metall und käme mit 170 in die Lücke zwischen Zinn und Thorium zu stehen.

Das neue Metall *Scandium* hatte Nilson aus einem Gemisch aus Euxenit und Gadolinit dargestellt. P. T. Clève [1]) beobachtete es einige Wochen später im Gadolinit von Ytterby. 4 Kilo desselben gaben 0,8 gr. Oxyd; das Mineral enthält somit etwa 0,02 Proc. Scandium. Yttrotitanit von Arendal enthält 0,04 Proc.

An anderer Stelle theilt Cleve [2]) mit, dass die Formel des Oxyds ohne Zweifel Sc^2O^3 sei, wie die Zusammensetzung des Ammoniumdoppelsulfats und des Kaliumdoppeloxalats beweise. Das Atomgewicht sei 44,91 (aus Sulfat bestimmt. Nitrat ergab 45,12), welche Zahl für ScO 45,94 gibt, während Nilson 105,83 angab. Diese Differenz lasse sich nur durch die Annahme erklären, dass Nilson's Erde mit dem 7 bis 8fachen Gewicht an Ytterbinerde gemischt gewesen sei.

Scandiumoxyd, Sc^2O^3, ist weiss und schwerlöslich in Säuren. Dichte etwa 3,8. Das Hydrat ist voluminös, unlöslich in Kali und Ammoniak und zersetzt nicht die Ammoniumsalze.

Die Salze sind farblos, geben kein Flammenspectrum, schmecken adstringirend und werden durch H^2S nicht gefällt. Schwefelammonium fällt Hydroxyd. Das Scandium bildet Doppelsulfate und Oxalate mit den Alkalien. Mendelejeff hatte seinem periodischen Gesetz nach ein Metall *Ekabor* mit dem Atomgewicht 44 vorausgesagt, dessen Eigenschaften mit dem Scandium gut übereinstimmen, wie Vf. durch eine bezügliche Nebeneinanderstellung der Reaktionen darthut.

Ferner beobachtete P. T. Clève [3]) durch fractionirte Zersetzung und spectralanalytische, von Thalen ausgeführte Prüfung, dass das Spectrum der alten *Erbinerde* aus demjenigen von *drei verschiedenen Erden* zusammengesetzt sei. Für das Metall, welches der zwischen Ytterbinerde und der eigentlichen Erbinerde einzureihenden durch die Bande x im Roth charakterisirte Erde angehört, schlägt Clève den Namen *Thulium* vor, von Thule, dem alten Namen für Scandinavien. Das Atomgewicht Tm ist etwa 113 (Oxyd=TmO). Die wahre Erbinerde ist hellroth und das Atomgewicht des Erbiums 110 bis 111. Das dritte Metall, durch die Banden y und z charakterisirt, reiht sich ein zwischen Erbium und Terbium, Vf. nennt es *Holmium* nach dem lateinischen Namen für

1) Bull. soc. chim. **31**, 486.

2) Compt. rend. **89**, 419.

3) Compt. rend. **89**, 478.

Stockholm, dessen Umgebung viele Yttermineralien enthält. Das Atomgewicht Ho ist unter 108; das Oxyd scheint eine gelbe Farbe zu besitzen. J. Lawrence Smith [1]) knüpfte hieran eine Bemerkung allgemeinerer Natur und theilte später [2]) mit wie weit seine Untersuchung gediehen sei, welche zu ähnlichen Resultaten geführt habe.

J. L. Soret [3]) bemerkt zu der Arbeit Clève's dass er die beiden Absorptionsbänder für deren Metall Clève den Namen Holmium vorschlug, bereits vor einem Jahr als einer neuen von ihm X genannten Erde zugehörig erkannt habe. Ob Delafontaine's *Philippium* wie dessen Entdecker meint, mit X identisch ist, bleibt noch zu entscheiden. Auch die rothe Linie für dessen Metall Clève den Namen Thulium wählte, hat Soret früher als selbständig ihre Intensität ändernd von den übrigen Erbinlinien unterschieden.

P. T. Clève antwortete, dass ihm Soret's Untersuchung über die Zusammengesetztheit des Erbiumspectrums noch nicht bekannt gewesen sei, und dass das von ihm *Holmium* genannte Element zweifellos identisch ist mit dem von Soret [4]) mit X bezeichneten Körper. Mit dem Philippium konnte es noch nicht verglichen werden, da die charakteristische Spectrallinie des Philippium mit einer Erbinlinie zusammenfällt; doch differiren die Atomgewichte bedeutend. Die beiden Linien $\lambda = 640$ und $\lambda = 536$ gehören nicht der Erbinerde an, da sie entfernt werden können.

Bezüglich des Metalls *Thulium* habe Soret ebenfalls zuerst die Variationen der Intensität der Strahlen beobachtet, Vf. aber bestimmt gezeigt, dass eine bestimmte Linie nicht den übrigen Elementen, sondern einem neuen zugehöre.

Lecoq de Boisbaudran [5]) erhielt aus den didymreichen Erden, welche L. Smith aus Samarskit dargestellt hatte, Produkte, welche die drei blauen für reines *Didym* charakteristischen Spectrallinien zeigen und schliesst hieraus, dass das Didym des Samarskits nicht von dem des Cerits verschieden ist. Im Absorptionsspectrum des Samarskitproductes fand Vf. ausser dem violetten Bande des *Decipiums* noch zwei neue blaue Banden, welche einem noch unbekannten Körper angehören dürften, und mit Absorptionslinien zusammenfallen. Das Sulfat dieses Metalls ist etwas weniger löslich als das des Didyms; das Oxalat fällt vor Didymoxalat, sein Oxyd

1) Compt. rend. **89**, 480.
2) Compt. rend. **89**, 516.
3) Compt. rend. **89**, 521.
4) Compt. rend. **89**, 708.
5) Bull. soc. chim. **31**, 290. Compt. rend. **88**, 322, 323.

vor Didymoxyd nieder. R. L. Soret [1]) untersuchte gleichfalls die Spectren des Didyms aus den verschiedenen Quellen und äussert bestimmt, dass im Samarskitprodukt noch ein anderes Metall neben Didym enthalten sei.

Samarium Sm. nannte späterhin Lecoq de Boisbaudran [2]) sein neues im Samarskit gefundenes Element, das sich durch vier Monate lang fortgesetzte fractionirte Fällung mit Ammoniak von vorhandenem Didym abscheiden liess. Sein Absorptionsspectrum besteht aus 4 Banden, von welchen zwei fast mit denjenigen des *Decipium's* von Delafontaine zusammenfallen.

Neptunium. Die amerikanischen Columbite, in welchen R. Hermann [1]) das vermeintliche neue, von ihm *Neptunium* genannte Metall fand, wurden von Dunin v. Wasowicz und R. Zuber [3]) untersucht. Die Vff. konnten jedoch jenes Metall *nicht* erhalten, dagegen bemerken sie, dass eine mit Eisen verunreinigte *Tantalsäure* die von Hermann für Neptunsäure angegebenen Reactionen zeigt.

Die Nachweisung von **Didym** und **Erbium** in Mineralien führte A. Cossa [4]) durch Beobachtung der Absorptionsspectren der Dünnschliffe aus.

Didymwolframiat bildet nach Qu. Sella [5]) wahrscheinlich tetragonale Pyramiden, deren Winkel eine Isomorphie des Didymsalzes mit dem Blei und Calciumsalz wahrscheinlich macht. Hiernach würde *Didym bivalent* sein und das Oxyd nicht Di^2O^3, wie die spec. Wärme ergibt, sondern DiO.

Analysen zahlreicher Mineralien, welche seltene Erden enthalten. (Orthit, Vasit, Erdmannit Tritomit und Arrhenit) Nils Engström [6]).

Monazit, $(Ce, La, Di)^2P^2O^8$ von Arendal. C. Rammelsberg [7]).

Rhabdophan, ein von Lettsom neu entdecktes Mineral ist nach Lecoq de Boisbaudran [8]) wohl eine Varietät des Monazits.

Freyalith aus Brevik. Cer-Aluminiumsilicat mit 31 Proc. Ceriterden. Damour [9]).

Aeschynit und *Samarskit* wurden von C. Rammelsberg [10]) neuerdings analysirt.

Cleveït, ein Yttro-Uranmineral. *Yttrogummit*, Y^2O^3, U^2O^3. A. E. Nordenskiöld [11]).

1) Compt. rend. **88**, 422.
2) Compt. rend. **89**, 212.
3) Arch. Pharm. [3] **14**, 171.
4) Groth Z. **3**, 325.
5) Groth Z. **3**, 631. R. Acad. Lincei **3**, 26.
6) Groth Z. **3**, 191.
7) Groth Z. **3**, 101.
8) Groth Z. **3**, 432.
9) Groth Z. **3**, 638.
10) Groth Z. **3**, 101.
11) Groth Z. **3**, 202.

Vietinghofith vom Baikalsee. (51 Proc. Nb^2O^5. 6,5 Proc. Y^2O^3 etc. etc.) Damour [1]).

Indium. Gallium. Zur *Gewinnung* von *Indium* und *Gallium* aus Blende löst Jungfleisch [2]) die geröstete Blende in ungenügender Menge an Schwefelsäure, wobei die seltenen Metalle zurückbleiben. Die Lösung des Rückstandes wird mit H^2S ausgefällt; dann fügt man zum Filtrat Natriummonosulfid, welches Zink, Gallium und Indium zuerst abscheidet, während Eisen und Aluminium in der Lösuug bleiben.

Indiumchlorid zeigte nach Victor Meyer und Carl Meyer [3]) bei beginnender Hellrothgluth die der Formel $JnCl^3$ entsprechende *Dampfdichte* 7,87; das *Indium* ist also nicht als 4werthig dem Eisen und Aluminium zuzuzählen, sondern als *dreiwerthiges* Element zu betrachten.

Die *spec. Wärme des flüssigen Galliums* wurde von Berthelot [4]) zwischen 13° und 119°, und 12,5 und 106° zu 0,0802 gefunden; das feste Metall zeigte zwischen 23 und 12° 0,079 spec. Wärme. Die *Schmelzwärme* durch Eintragen von Galliumkrystallen in überschmolzenes Metall bestimmt, ergab sich bei + 13° zu +19,11. Vf. vergleicht diese Resultate mit solchen, welche bei anderen Metallen erhalten wurden.

SCHWERMETALLE.

Zink. Zink vermag sich nach F, Selmi [5]) beim Eintauchen in Lösungen von *Phosphor* (in Alkohol), PH^3, H^2S (in Wasser) mit diesen Stoffen, wohl in Folge einer Flächenanziehung, zu umkleiden. Derart behandeltes Zink entwickelt mit Säuren oder Alkalien lebhaft Wasserstoffgas und bildet mit reinem Zink eine Kette.

Die *Bestimmung des Zinks auf electrolytischem Weg* führen F. Beilstein und L. Jawein [6]) in der mit etwas Natron und Cyankalium im Ueberschuss versetzten salpeter- oder schwefelsauren Lösung aus. Bei 4 Bunsen'schen Elementen wurden pro Stunde etwa 0,1 gr. Zink gefällt, welches schliesslich mit Wasser, Alkohol und dann mit Aether gewaschen und im Wasserbad getrocknet wird.

Um an *galvanischen Elementen das Rosten* der *Dräthe* und *Klemmschrauben* zu vermeiden, bestreichen sie die Vff. mit Oleo-

1) Groth Z. **3**, 445.
2) Bull. soc, chim. **31**, 50.
3) Berl. Ber. **12**, 611.
4) Bull. soc. chim. **31**, 229.
5) Berl. Ber. **12**, 138.
6) Berl. Ber. **12**, 446, 448.

naphta, einem aus Petroleum hergestellten Schmieröl, dessen äusserst dünne Schicht den Strom nicht merklich schwächen soll.

Ueber die electrolytische Bestimmung des *Zinks*, *Blei's, Antimon's* und *Eisens* geben G. Parodi und A. Mascazzini [1]) eingehende Beschreibung. Das Zink wird in einer Ammoniumacetat und Citronensäure enthaltenden Lösung abgeschieden; *Blei* wird als Sulfat gefällt und in alkalischer Natriumtartratlösung aufgelöst, dann Ammoniak zugefügt. Das Blei wird im Leuchtgasstrom getrocknet.

Antimon wird aus der Lösung des Chlorürs in Ammoniumtartratlösung abgeschieden. Auch *Eisen* soll sich aus der Lösung des Chlorids in saurem Ammoniumoxalat als *compactes* glänzendes Metall abscheiden, das sich an der Luft gut hält.

Zink lässt sich nach Millot [2]) durch Electrolyse in alkalischer, ammoniakfreier Lösung bestimmen. Belege fehlen.

Zur *maassanalytischen Zinkbestimmung* überführt C. Mann [3]) das gefällte Schwefelzink durch Kochen mit Wasser und gefälltem Chlorsilber in Chlorzink, dessen Chlorgehalt titrirt wird.

Die Zinkbestimmung in *Brunnenwasser* führt E. Mylius [4]) mit Hülfe einer auf der Anwendung von Blutlaugensalz beruhenden *colorimetrischen* Methode aus, welche nur bei Abwesenheit von Eisen anwendbar ist. Wasser mit über 0,05 gr. ZnO im Liter ist besser gewichtsanalytisch zu bestimmen. Die Genauigkeit der colorimetrischen Probe ist 1 Mgr. pro Liter. Freiberger Wasser enthielt 0,002—0,007 gr. ZnO im Liter.

Zink bestimmt J. B. Schober [5]) volumetrisch durch Fällung mit Schwefelkalium, Zusatz von Silberlösung und Zurücktitriren des Silberüberschusses nach der Volhard'schen Methode.

Schwefelzink stellen Thomas Griffiths und John Cawley [6]) fabrikmässig durch Zusammenbringen von Schwefel mit Zinkdampf bei über 440° liegender Temperatur her.

Zur *Scheidung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe* gab Clemens Zimmermann [7]) neue auf der Anwendung von *Rhodanammonium* beruhende Methoden an. Zur Trennung des *Zinks* von den übrigen Metallen wird die Lösung mit Natriumcarbonat *genau* neutralisirt, dann überschüssige Rhodanlösung zugefügt und in die

---

1) Z. anal. Ch. **18**, 587. Gaz. ch. it. **8**.
2) Bull. soc. chim. **32**, 482.
3) Z. anal. Ch. **18**, 162.
4) Arch. Pharm. [3], **14**, 264. Corr.Bl. Ver. analyt. Ch. 1879, No. 3.
5) Z. anal. Ch. **18**, 467.
6) Berl. Ber. **12**, 2390.
7) Ann. Ch. **199**, 1.

60 bis 70° warme Flüssigkeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei alles Zink als reines Sulfid niederfällt.

Eisen wird von *Nickel* und *Kobalt* und von *Uran* getrennt durch Zusatz von Natriumcarbonat zu der mit Rhodanüberschuss versetzten Flüssigkeit bis zu deren Entfärbung. Hierbei wird alles Eisen allein als Hydroxyd gefällt.

Die Fällung des *Uranoxyds* durch Ammoniak wird durch Anwesenheit von Salmiak sehr begünstigt.

Phosphorzink des Handels (Titer meist unter 40 Proc.) gibt nach Baudrimont[1]) bei Behandlung mit Säuren allen Phosphor als Phosphorwasserstoff ab, dessen Betrag sich durch Auffangen und Behandeln des Gasgemenges mit Kupfersulfatlösung volumetrisch bestimmen lässt.

Krystallisirtes, zweifach saures Zinkorthophosphat, $ZnO \cdot 2H^2O \cdot P^2O^5 + 2H^2O$, erhielt W. Demel[2]) durch Auflösen von Zinkoxyd in syrupdicker Phosphorsäure. Mit Wasser zersetzt sich die Verbindung und liefert ein weisses Pulver von der Formel $10ZnO \cdot 4P^2O^5 \cdot 10H^2O$, dessen Individualität, ob Gemenge oder reine Verbindung, noch nicht fest steht.

Arseniate. W. Demel[3]) erhielt durch Auflösen von Zinkoxyd in wässriger Arsensäure Krystalle des Salzes $2ZnO \cdot As^2O^5 + 3H^2O$ oder $2ZnO \cdot H^2O \cdot As^2O^5 + 2H^2O$ (einfach saures Salz), welches durch heisses Wasser in $10ZnO \cdot 4As^2O^5 + 10H^2O$ übergeht. Aus der salzsauren Lösung dieser Salze fällt Natronlauge einen weissen Niederschlag $3ZnO \cdot As^2O^5 + 3H^2O$ (normales Salz). Ebenso wurden die analog zusammengesetzten *Cadmiumarseniate* erhalten.

H. Salkowski[4]) nahm bezüglich einiger dieser Salze die Priorität in Anspruch und beschrieb noch Arseniate des Ba, Sr, Ca, Cu und Ag, deren Analysen jedoch theilweise um einige Procente zu geringe Zahlen für die Metalle lieferten.

Hopeït, $Zn^3(PO^4)^2 + 4H^2O$, erhielten Friedel und Sarasin[5]) künstlich durch Erhitzen von Zinkoxyd mit Phosphorsäure.

Diettrichit, (Zinkalaun) aus Felsöbanya. J. v. Schröckinger[6]).

Zinkspath. Zinkblende. Analysen v. A. Hilger[7]).

Adamin von Laurium. (Zinkarseniat.) A. Des Cloizeaux[8]).

---

1) C.Bl. 1879, 177. J. Pharm. Chim. [4], **29**, 70. Arch. Pharm. [3], **14**, 271.
2) Berl. Ber. **12**, 1171.
3) Berl. Ber. **12**, 1279, 1949.
4) Berl. Ber. **12**, 1446.
5) Bull. soc. chim. **32**, 114.
6) Groth Z. **4**, 101.
7) N. J. Min. 1879, 130.
8) Groth Z. **3**, 636.

Youngit von Rallarat. $10ZnS+3(FeMn)S+2PbS$. J. B. Hannay [1]).

Cadmium. *Electrolytische Bestimmung des Cadmiums.* E. F. Smith [2]) erhielt bei der electrolytischen Bestimmung des Cadmiums recht genaue Resultate, und zeigt, dass die Methode am zufriedenstellendsten ist, wenn das essigsaure Salz in ziemlich concentrirter Lösung mittelst eines energischen Stromes zersetzt wird.

F. Beilstein und L. Jawein [3]) empfahlen zur Bestimmung des Cadmiums die electrolytische Abscheidung des Metalls aus salpetersaurer, mit Cyankalium (bis eben zur völligen Lösung) vermischter Lösung.

Eine *Trennung des Cadmiums von Zink* begründete C. G. Hutchinson [4]) auf die Löslichkeit des Zinkcarbonats und Unlöslichkeit des Cadiumcarbonats in Ammoniumsesquicarbonat. Belege sind beigefügt.

Eine Zink, Cadmium und *Kupfer* haltige Lösung kann durch Rhodankalium von Kupfer befreit werden, Zink und Cadmium sind dann nach der vorstehenden Methode zu trennen.

Eggonit aus Altenberg. Cadmiumsilicat. A. Schrauf [5]).

Kupfer. *Allotropie.* G. Wiedemann [6]) berichtete über z. Theil schon früher ausgeführte Electrolysen des Kupferacetats, aus welchen hervorgeht, dass der Kupferniederschlag um so mehr Kupferoxyd enthält, je concentrirter die Lösung ist. Die physikalischen Eigenschaften des Niederschlags erklärten sich völlig aus seiner Zusammensetzung, und die Annahme einer allotropen Modification des Kupfers scheine nicht nöthig.

Schützenberger [7]) hält seine Angabe, dass durch den galvanischen Strom aus Kupferacetatlösung ein allotropes Kupfer erhalten werde, dem Widerspruch Wiedemann's gegenüber aufrecht, indem es ihm gelungen sei, den Betrag des allotropen Metalls an Oxyd bis auf 5 Proc. zu erniedrigen. Ohne Gewichtsverlust gehe das allotrope Metall durch Erhitzen auf 100—150° oder Aufbewahren bei Luftabschluss in gewöhnliches Kupfer über.

Darst. d. *trocknen Kupferzinkpaares;* Gladstone u. Tribe [8]).

Verbreitung des Kupfers. In ausführlicher Abhandlung wies L. Dieulafait [9]) das Vorkommen von Kupfer in allen Meeren und

---

1) Groth Z. **4**, 99.
2) Sill. amer. J. [3], **17**, 60.
3) Berl. Ber. **12**, 759.
4) Phil. Mag. [5], **8**, 433.
5) Groth. Z. **3**, 352.
6) Wied. Ann. **6**, 81.
7) Bull. soc. chim. **31**, 291.
8) Ch. Soc. J. 1879, 567.
9) Ann. chim. phys. [5], **18**, 349. Compt. rend. **89**, 453.

den Mineralquellen der Primordialformation nach. Ferner besprach Vf. die *Bildung der Kupfermineralien.*

Kupfer will M. Giunti[1]) in geringen Mengen (Bruchtheile eines Procents) in Asche von Fledermausexcrementen, ferner in Eidechsen, Igeln, Käfern etc. gefunden haben.

Kupfergewinnung auf nassem Weg. Zusammenstellung der verschiedenen gebräuchlichen Prozesse. (Friedr. Bode[2])).

Antike Bronze und *Patina* wurden von J. Schuler[3]) analysirt.

Metallgegenstände aus *peruvianischen* Gräbern analysirte A. Terreil[4]).

Kupferstücke aus einem Torfmoor waren Reichardt's[5]) Analyse zufolge fast vollständig in *Kupferindig* CuS übergegangen.

Die *Isomorphie* des Kupfer- und Bariumformiats war von Heusser in Hinsicht des Zusammenkrystallisirens beider in isomorphen Mischungen geschlossen worden. P. Friedländer[6]) erhielt jedoch ein besonderes neues Doppelsalz $Cu(CO^2H)^2 + 2Ba(CO^2H)^2 + 4H^2O$. Dieses Salz ist isomorph mit *Zink-Bariumformiat* $Zn(CO^2H)^2 + 2Ba(CO^2H)^2 + 4H^2O$, da beide Salze isomorph zusammenkrystallisiren. Eine Isomorphie zwischen Kupfer- und Bariumformiat liegt also nicht vor.

Kupferhydrür? Die von Wurtz als Kupferhydrür Cu^2H^2 bezeichnete amorphe Substanz, welche bei der Fällung von Kupfersulfatlösung durch unterphosphorige Säure entsteht, erklärte Berthelot[7]) als ein Gemenge, welches Constitutionswasser, Phosphorsäure und Schwefel enthält.

Wurtz[8]) beharrt dagegen auf seiner Ansicht und führt als Beweis an, dass auch durch Electrolyse und durch unterschweflige Säure derselbe, allerdings nicht chemisch reine Körper erhalten werde. Berthelot[9]) erklärt hiernach, dass die Existenz des Hydrürs noch zu beweisen sei.

Kupferchlorür. Zur leichteren Reindarstellung trocknen Kupferchlorürs empfahl Max Rosenfeld[10]) dasselbe zuletzt mit Eisessig zu waschen, wobei ein an freier Luft rein weiss eintrocknendes Chlorür gewonnen wird, welches sich ohne Farbenänderung tagelang im Sonnenlicht erhält. Ueber das Verhalten des Chlorürs im

---

1) Gaz. ch. it. **9**, 546. Berl. Ber. **12**, 204.
2) Dingl. pol. J. **231**, 254, 357, 428.
3) Dingl. pol. J. **232**, 333.
4) Bull. soc. chim. **31**, 151.
5) Arch. Pharm. [3], **15**, 71.
6) Groth Z. **3**, 180.
7) Compt. rend. **89**, 1005.
8) Compt. rend. **89**, 1066.
9) Compt. rend. **89**, 1097.
10) Berl. Ber. **12**, 954.

Sonnenlicht unter verschiedenen Säuren gibt Vf. an, dass sich das Chlorür unter verd. Salpetersäure am meisten färbe.

Die Lösung des Chlorürs in Natriumhyposulfit gab mit Kaliumbichromat einen braunen Niederschlag von der Formel $CuCr^6O^{12} + 12H^2O$ oder $CuCr^4O^9 \cdot Cr^2O^3 + 12H^2O$.

In Chlornatrium gelöstes Kupferchlorür gab mit normalem Kaliumchromat einen schwarzen, alsbald gelbgrün werdenden Niederschlag $CrO^3 \cdot Cr^2O^3 \cdot 6CuO + 9H^2O$.

Kupferchlorür und Kohlenoxyd. Ueber die *chemischen* Reactionen, welche bei der Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorürlösung, Bildung der Krystalle etc. auftreten, machte H. Hammerl [1]) einige Mittheilungen.

Kupfernitrit. Durch Zusatz von Alkohol zu einer Mischung äquivalenter Mengen von Kaliumnitrit und Kupfersulfat wird nach B. van der Meulen [2]) das beim Eindunsten federartig krystallisirende basische Nitrit $Cu(NO^2)^2 \cdot 3CuO^2H^2$ erhalten.

Kupfervitriol krystallisirt aus seiner Lösung bei Zusatz von wenig Schwefelsäure.

Mit Kaliumbichromat vermischte Kupfersulfatlösung scheidet grüngefärbte triklinische Säulen beim Krystallisiren aus; beim Kochen der Lösung entsteht nach wochenlangem Auswaschen ein, »vierbasisches Kupfersulfat« $CuSO^4 \cdot CuO$ enthaltender, grüngelber Niederschlag (M. Rosenfeld [3])).

Brochantit erhielt Stan. Meunier [4]) beim monatelangen Liegen von Bleiglanz in Kupfervitriollösung.

Ein *Doppelsulfid* von der Formel $4CuS \cdot 5FeS$ oder $2(Cu^2S + Fe^2S^3) + FeS$, welches sich in einer Kupferhütte zufällig gebildet hatte, wurde von W. C. Brögger [5]) untersucht.

Crisocolla von Chili wurde von Niccolo Pellegrini [6]) analysirt und enthielt CuO, CaO, Fe^2O^3, Al^2O^3, SiO^2 und H^2O.

Chrysocoll aus Californien. Kupfersilicat. W. M. Hutchings [6]).

Chrysocolla aus Utah. $CuAl^2Si^2O^8 + 2H^2O$. J. W. Mallet [8]).

Ueber *Phosphorkupfererze:* Lunnit, Libethenit, Thrombolith und Veszelyit. Ausführliche Abhandlung. A. Schrauf [9]).

Tetraedrit aus Peru. Sulfid des Cu, Ag, Fe, Zn, Sb. Analyse v. W. J. Comstok [10]).

1) Compt. rend. **89,** 97.
2) Berl. Ber. **12,** 758.
3) C.Bl. 1879, 291, 272.
4) Groth Z. **3,** 106.
5) Groth Z. **3,** 495.
6) Gaz. ch. it. **9,** 293.
7) Groth Z. **3,** 240.
8) Groth Z. **3,** 329.
9) Groth Z. **4,** 1.
10) Groth Z. **4,** 87.

Kupfer-Eisensulfür, $4CuS+5FeS$ aus einer Hütte. W. C. Brögger[1]).

Herrengrundit, ein neues basisches Kupfersulfat. Aristides Brezina[2]).

Norwegium, ein neues Schwermetall. Tellef Dahll[3]) fand in einem Nickelglanz der Insel Oferö bei Kragerö bei der Analyse im Schwefelwasserstoffniederschlag das schwarzbraune Sulfid eines neuen Metalls. 10 Kilo des Erzes wurden geröstet, in Säure gelöst, der Schwefelwasserstoffniederschlag geröstet und zu Metall reducirt. Zur Entfernung des Kupfers wurde die Salzsäurelösung mit Wasser gefällt, wobei das Metall als Oxychlorid sich ausscheidet. Ueberhaupt zeigt dasselbe eine auffallende Aehnlichkeit mit Wismuth. Spec. Gew. 9,441. Atomgewicht aus dem noch nicht völlig reinen Oxyd berechnet ist 145,952 für RO oder 218,928 für R^2O^3. Schmp. 254°. Die entsprechenden Zahlen für Wismuth sind 9,8; 210 und 264. Für die Verschiedenheit spricht auch die Löslichkeit des neuen Oxydhydrats in kaustischem Kali oder Natrium- und Ammoniumcarbonat in grossem Ueberschuss beim Kochen, während Wismuthoxyd sich wenig oder nicht löst.

In einer anderen Mittheilung erwähnt Hjortdahl[4]), dass das Metall sehr leicht aus dem grünen Oxyd zu reduciren sei, sowohl durch Kohle, wie durch Wasserstoff. Es ist weiss, löst sich schwer in Salzsäure, leicht in Salpetersäure zu einer blauen, beim Verdünnen grün werdenden Lösung. Auch ist es in Schwefelsäure löslich. Durch Reduction des Oxyds ergab sich das Atomgewicht $Ng=145,95$ auf $Oxyd=NgO$ bezogen. Die Salzlösungen geben mit Kali, Ammoniak und Natriumcarbonat grüne, im Ueberschuss der Fällungsmittel lösliche Niederschläge; die so erhaltene Lösung ist blau. Schwefelwasserstoff fällt selbst aus sehr sauren Lösungen ein braunes, in Schwefelammonium unlösliches Sulfid.

Die Boraxperle ist heiss gelbgrün, kalt blau, in der Reductionsflamme hellblau. Mit Soda auf Kohle geglüht, werden die Verbindungen zu Metall reducirt.

Quecksilber. Die Anwesenheit von Quecksilber im *Mineralwasser* von Saint-Nectaire, welche von Garrigou behauptet worden war, konnte Ed. Willm[5]) nach vergeblichen Versuchen in einem

---

1) Groth Z. **3**, 495.
2) Groth Z. **3**, 359.
3) Berl. Ber. **12**, 1731. Ch. News **40**, 25.
4) Compt. rend. **89**, 47.
5) Compt. rend. **88**, 1082.

Falle bestätigen. Die Quantität ist indess jedenfalls weit geringer als Garrigou[1]) angab.

Zur *Reinigung des Quecksilbers* von fremden Metallen empfahl J. W. Brühl[2]) das Quecksilber mit 1 Liter Wasser, 5 gr. Kaliumbichromat und einigen Cubikcentimetern Schwefelsäure tüchtig zu schütteln und dann durch einen kräftigen Wasserstrahl das graue Metalloxydpulver hinwegzuschlämmen. Der Quecksilberverlust betrug bei 3maligem Durchschütteln mit je 100 cc Lösung etwa 0,5 Proc.

Die Benutzung jener Chromsäurelösung bei Anwendung des Lothar Meyer'schen Apparates ist mit bedeutendem Quecksilberverlust verbunden, wesshalb einfaches Schütteln vorzuziehen ist. Selbst dickbreiiges Quecksilber lässt sich in kurzer Zeit in der angegebenen Weise völlig reinigen.

Zu demselben Zweck hatte Lothar Meyer früher einen mit verdünnter Salpetersäure gefüllten einfachen Apparat empfohlen, neuerdings[3]) benutzt er eine mässig verdünnte Eisenchloridlösung. Eine dadurch bedingte Abänderung des sehr bequemen Apparates ist durch Zeichnung erläutert.

Quecksilberbestimmung auf trocknem Wege. Enthält die zu untersuchende Probe metallisches Quecksilber, Oxyd, Sulfid oder Selenid, so wird mit Bleiglätte aus einer sehr kleinen Retorte destillirt. Ist Chlor oder Jodquecksilber im Gemische, so ist Zusatz von oxalsaurem Kalium und Cyankalium zur Bleiglätte erforderlich. Amalgame werden für sich destillirt (S. Attwood[4])).

Amalgame. Die bekannte Darstellung der Amalgame des *Chroms, Eisens, Kobalt* und *Nickels* durch Eintragen von Natriumamalgam in die betreffenden Chlorürlösungen beschrieb H. Moisson[5]). Neu ist, dass das Chrom beim Erhitzen des Amalgams im Wasserstoffstrom auf 350° als ein amorphes schwarzes Pulver erhalten wurde. Durch Electrolyse einer conc. Manganchlorürlösung unter Anwendung von Quecksilber als negativem Pol wurde ein z. Th. krystallisirtes Amalgam erhalten. Auch das Mangan wurde pulvrig gewonnen; es zersetzt das Wasser langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 100°. Die Zusammensetzung der Amalgame scheine von der Stromstärke abzuhängen, da ein Gegenstrom durch die Electroden erzeugt wird.

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 90.
2) Berl. Ber. **12**, 204, 576.
3) Berl. Ber. **12**, 437.
4) Ch. Soc. J. 1879. 207.
5) Compt. rend. **88**, 180. Bull. soc. chim. **31**, 149.

Quecksilberchlorür und Jod. Ed. Schaer[1]) knüpfte an die Beobachtung, dass sich in einem, Mercurochlorid enthaltenden Glase, welches neben einem schlecht schliessenden Jodgefäss stand, Sublimate von rothem Jodid und von Mercurichlorid gebildet hatten, Bemerkungen über die Tendenz des Calomels und des Mercurojodids sich zu dissociiren. Hervorgehoben wird die Bildung von Sublimat aus Gemischen von Calomel mit organischen Stoffen bei Gegenwart einer alkalischen Substanz, sowie die Bildung von Mercurijodid aus dem Mercurosalz durch Berührung mit löslichen Haloidsalzen, insbesondere den Jodiden.

Quecksilberjodid. Physikal. Eigenschaften. In ähnlicher Weise, wie Rodwell früher die Ausdehnung der Silberhaloidverbindungen bestimmte, wurde von G. F. Rodwell und H. M. Elder[2]) neuerdings die *Einwirkung der Hitze auf Quecksilberjodid* untersucht. Das specif. Gew. desselben ist bei 0°: 6,297; bei 126° (octaedr. Modif.) 6,276, prismat. Modif. 6,225; bei 200° fest 6,179, und flüssig 5,286.

Quecksilberjodid schmilzt entgegen früheren Angaben nach H. Köhler[3]) zwischen 253 und 254° zu einer blutrothen Flüssigkeit. Während Schlösinger beobachtet hatte, dass das Jodid aus heisser Salpetersäure schön krystallisirt erhalten werde, bezweifelt Vf., dass die gebildeten hellorangen Blättchen wirklich Jodid sind; aus concentrirter kochender *Salzsäure* erhalte man das Jodid dagegen in rothen, lebhaft glänzenden tetragonalen Krystallen.

Es reihen sich hieran einige Bemerkungen von K. Kraut[4]) und H. Köhler[5]).

H. Köhler[6]) bestätigte die Angabe Boullay's über die Bildung rothen *Quecksilberchlorojodids* beim Kochen von Sublimatlösung mit Jodid; weit besser gelingt die Darstellung bei 140—160° im zugeschmolzenen Rohr. Nach Selmi's Verfahren mittelst Calomel, Jod und Wasser aber bei hohem Druck wurde ein noch schöneres Präparat erzielt. Dasselbe bildet eine citrongelbe, grossblättrige Krystallmasse, die nach einiger Zeit roth wird. Schwefelwasserstoffgas fällt aus seiner Lösung einen zeisiggelben Niederschlag, wahrscheinlich ein *Quecksilbersulfochlorojodid* $\begin{matrix} Hg-Cl \\ | \\ Hg-J \end{matrix} \rangle S$. In gasförmigem HCl, SO^2 oder H^2S lässt sich das Chlorojodid an-

1) Berl. Ber. **12**, 675.
2) R. Soc. Proc. **28**, 284.
3) Berl. Ber. **12**, 608.
4) Berl. Ber. **12**, 1076.
5) Berl. Ber. **12**, 1234.
6) Berl. Ber. **12**, 1187.

scheinend unverändert sublimiren. Der Schmelzpunkt der ev. bei 125° gelb werdenden Verbindung wurde zu 153° gefunden.

Ammoniakalische Quecksilberverbindungen. Nach H. Gerresheim [1]) wirkt Kalilauge auf die Millon'sche Base nicht ein, nur wenn die Lauge sehr concentrirt ist, tritt als Folge der hohen Kochtemperatur Ammoniakentwicklung und Zersetzung nach den Gleichungen $3Hg^4N^2H^4O^8 = 3H^2O + 2NH^3 + 6HgO + 2Hg^3N^2$ und $6HgO + 2Hg^3N^2 + 4H^2O = 2Hg^4N^2H^8O^5 + 4HgO$ ein.

Die gelbe Farbe der Base geht am Licht etwas in's Graue über, die Substanz färbt sich bei 50–60° unter Abgabe von 2 Mol. H^2O braun und kann aus heissem Wasser in mikroskopischen Kryställchen erhalten werden. Vf. fand die nicht krystallisirte Base nach der Formel $Hg^4O^3N^2H^4 + 2H^2O$ zusammengesetzt und gibt das Verhalten der Base zu vielen Reagentien an. Hervorzuheben ist, dass Platinchlorid aus der Lösung Platinsalmiak fällt und dass die Base allen löslichen, ja selbst manchen unlöslichen Salzen die Säure völlig entzieht, wobei meist unlösliche Verbindungen entstehen. Aus KCl und K^2SO^4 wird alles Kaliumhydroxyd, aus $BaCl^2$ und $BaSO^4$ wird Bariumhydroxyd abgeschieden. Auch das Verhalten der Millon'schen Base zu Jodäthyl, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. ist angeführt und Belege gegeben, dass man zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks den Niederschlag mit Nessler's Reagens durch Kochen mit Natronlauge und Schwefelnatrium zersetzen und das destillirte Ammoniak titriren könne.

Zinnober wird von verdünnter Salzsäure auch in der Kälte angegriffen, wobei sich H^2S bildet. Ed. Teuber [2]) bestimmte das in Lösung gehende Quecksilber bei verschiedenen Concentrationsgraden der Säure.

Trithiosalze des Quecksilbers. Der gelbe Niederschlag, welchen *Tetrathionsäure* mit Quecksilberoxydulnitrat erzeugt, besitzt nach W. Spring [3]) die Formel $Hg^4S^5O^4$, enthält jedoch freien Schwefel und die Verbindung HgSO oder $Hg^4S^4O^4$. *(Trithiobasisches Quecksilbersulfat.)* Letztere ist gelb und unempfindlich gegen das Licht, und wird durch Salpetersäure beim Erhitzen in die weisse Verbindung $HgS \cdot 3HgSO^4$ überführt.

Das Trithio-Oxyd $HgO \cdot 3HgS$ wird von verd. Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung aufgelöst gerade wie Schwefeleisen.

---

1) Ann. Ch. **195**, 373. Z. anal. Ch. **18**, 464.

2) Pharm. Z. Russl. **18**, 650.

3) Bull. Acad. Belg. (2), **47**, 515. Ann. Ch. **199**, 116.

Verdünnte Schwefelsäure bleibt selbst beim Kochen ohne Wirkung. Hieraus schliesst Vf., dass die Gruppe $(HgS)^3$ mit schwarzem Quecksilbersulfid isomer sei. Weiterhin stellte er eine Classification der *oxy-* und *oxythiobasischen Sulfate* des Quecksilbers auf und construirte zahlreiche *Structurformeln* dieser Salze.

Quecksilbersulfid-sulfat, $2HgS \cdot HgSO^4$, hinterbleibt nach F. Kessler[1]) beim trocknen Erhitzen des Nitrats $2HgS \cdot Hg(NO^3)^2$ unter Austritt von nitrosen und Quecksilber-dämpfen als ein weisser Rückstand.

Quecksilbercyanid wird nach P. C. Plugge[2]) beim Kochen mit verdünnten Säuren, am meisten von Salzsäure, zersetzt. Bei anderen Säuren wie Schwefelsäure, Oxalsäure und Weinsäure steigert Kochsalzzusatz die Zersetzung.

Barcenit ein neues Quecksilberantimoniat aus Mexico. (J. W. Mallet[3]).

Gemenge aus *Zinnober, Metacinnabarit* und *Stiblith*. Analyse v. A. Hilger[4]).

Silber. Zur Nachweisung, dass beim *Spratzen* des Silbers *Sauerstoff* austritt, schmolz Th. Flügger[5]) 50 gr. Silber mit 10 gr. Boraxglas eine halbe Stunde und liess erkalten, wobei sich eine wallnussgrosse Sauerstoffgasblase in der Boraxdecke bildete, welche man unter Wasser zerdrücken, und so das Gas aufsammeln kann.

Schwammiges Silber. Weinsaures Silber hinterlässt beim Erhitzen äusserst fein zertheiltes, schwammiges Silber. *Silberoxyd* mit der Hälfte Goldschwefel zusammengerieben, entzündet sich bei schwacher Friction (R. Böttger[6])).

Die Volhard'sche *Silbertitrirung* mit Rhodanammonium bestätigt J. Hertz[7]) als sehr genau und bequem und führt Belege an.

Zur *Silberbestimmung* im Bleiglanz schmilzt C. Balling[8]) das Erz mit Soda und Salpeter, filtrirt die Lösung und bestimmt das Silber im Niederschlag nach dem Auflösen in Salpetersäure mittelst des Volhard'schen Titrirverfahrens.

Eine etwa 27 Proc. Silber enthaltende octaedrisch krystallisirte *Blei-Silberlegirung* aus einem Schmelzofen untersuchte W. C. Brögger[9]) krystallographisch.

1) Wied. Ann. **6**, 615.
2) Z. anal. Ch. **18**, 408. Berl. Ber. **12**, 2078.
3) Groth Z. **3**, 78.
4) N. J. Min. 1879, 130.
5) C.Bl. 1879, 30. Eng. and Min. J. 1878, 200.
6) Pol. Notizbl. 1879. Nro. 16.
7) Arch. Pharm. [3], **14**, 322.
8) Oestr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1879, 325. Dingl. pol. J. **234**, 493.
9) Groth Z. **3**, 492.

Dem Licht 2—3 Monate ausgesetzt gewesenes Chlorsilber hatte nach D. Tommasi [1]) 1,5 Proc. Chlor verloren; unter Wasser 30 Tage insolirt waren 12 Proc. Chlor ausgetreten, unter Chlorwasser blieb Chlorsilber fast unverändert. In zugeschmolzener Glasröhre der Sonne ausgesetzt, wird Chlorsilber violett, aber im Dunkeln wieder weiss. Violettes Subchlorür wird durch Chlorwasser, aber auch durch blaues oder violettes Licht gebleicht.

Alfred Riche [2]) fand das unter Wasser 1½ Jahre exponirte Chlorsilber annähernd der Formel Ag^3Cl^2 entsprechend zusammengesetzt.

Jodsilber. Krystallform. V. v. Zepharovich [3]).

Silbernitrat ist nach Shuttleworth [4]) häufig *goldhaltig* und in Silbernitratlösung löse sich in der That etwas zugesetztes Chlorgold bei nachherigem Zufügen von Salpetersäure klar auf sammt dem gebildeten Chlorsilber. Durch Schmelzen goldhaltigen Silbernitrats wird das Gold reducirt und bleibt beim Auflösen zurück.

Kalium-Silbernitrat, $AgNO^3 \cdot KNO^3$, erhielt P. Friedländer [5]) beim Krystallisiren der im Molecülverhältniss gemischten Salzlösungen. Krystallform monosymmetrisch.

Bildung von moosartigem Silber beobachtete A. Liversidge [6]) beim Erhitzen von Schwefelsilber in der Muffel auf 200—400°. Auch beim Reduciren von Chlorsilber in Wasserstoffgas entstehen solche Vegetationen. Kupferglanz in gleicher Weise reducirt gab *Mooskupfer*.

Friseït, $Ag^4Fe^9S^{15}$. Analysen (K. Vrba [7])).

Arsenargentit, Ag^3As. J. B. Hannay [8]).

Huntilith, Ag^3As (?). Henry Wurtz [9]).

Animikit, Ag^9Sb von Silber Islet Mine, Lake Superior. Henry Wurtz [10]).

Argyropyrit, $Ag^3Fe^7S^{11}$ von Freiberg (A. Weisbach [11])).

Silberwismuthglanz, $Ag^2S \cdot Bi^2S^3$, aus Perù (C. Rammelsberg [12])).

Blei. *Bestimmung*. Charles A. Cameron [13]) bestimmt Blei

1) Berl. Ber. **12**, 136. Instituto lombardo [2], **11.**
2) Journ. de pharm. chim. [4], **29**, 392. Ch. Centr. **10**, 467. Z. anal. Ch. **18**, 586.
3) Groth Z. **3**, 119.
4) Pharm. Z. Russl. **18**, 14.
5) Groth Z. **3**, 215.
6) Groth Z. **3**, 112.
7) Groth Z. **3**, 186.
8) Groth Z. **3**, 109.
9) Groth Z. **3**, 599.
10) Groth Z. **9**, 600.
11) Groth Z. **3**, 95.
12) Groth Z. **3**, 101.
13) Z. anal. Ch. **18**, 475. Ch. News **38**, 145.

durch Fällung mittelst *jodsaurem* Alkali, wodurch es vollständiger als durch Schwefelsäure niedergeschlagen werde. Auch zu einer volumetrischen Bestimmung lässt sich diese Reaction umgestalten. Chlor- Brom- und Jodalkalimetalle und Salzsäure müssen entfernt sein, da sie Bleijodat auflösen.

Zur Bleibestimmungsmethode als PbO^2 durch Electrolyse nach Riche gab Millot [1]) eine kleine Modification an.

Spuren von Blei in *Wässern* bestimmt Gustav Bischof [2]) *colorimetrisch* mit Schwefelwasserstoff.

Der sehr dünne *Absatz in einer Bleiröhre,* welche 300 Jahre zur Wasserleitung gedient hatte, bestand nach E. Reichardt's [3]) ausführlicher Untersuchung im Wesentlichen aus einer Mischung von Bleichlorid, Bleiphosphat und -oxyd.

Blei- und *Quecksilberbromid* erhielt Th. Hjortdahl [4]) schön krystallisirt bei Einwirkung von Brom auf die mit starkem Alkohol übergossenen Metalle.

Bleitetrachlorid. Fischer [5]) erwähnt, dass die Lösung des Bleisuperoxyds in Salzsäure auf 1Pb 4Cl enthalte, sowie dass sich eine Lösung von Bleitetrachlorid beim Einleiten von Chlor zu einer salzsäurehaltigen Chlorbleilösung bildet. Vf. schlägt auch die Anwendung von Chlor oder Brom bei Gegenwart von Natriumacetat zur *Bestimmung des Blei's* vor.

Ueber die *Krystallformen* der isomorphen *Nitrate* der Bleigruppe *(Blei, Barium, Strontium)* stellte Ludwig Wulff [6]) ausgedehnte Untersuchungen an.

Salze der Bleisäure wurden von O. Seidel [7]) untersucht. Das *quadratische* Kaliumsalz ergab die von Fremy angegebene Formel $K^2PbO^3 + 3H^2O$. Beim Kochen von Bleiplumbatlösung mit Aluminiumoxyd, Zinkoxyd oder Bleioxyd wird Bleidioxyd ausgeschieden. In Alkali unlösliche Oxyde, wie CaO, MgO, BaO geben unlösliche Plumbate dieser Oxyde. Fremy's Angabe, dass beim Vermischen der alkalischen Lösungen von Bleisäure und Bleioxyd Mennige entstünde, erscheint irrig, da nur Sesquioxyd gebildet wurde, welches als Bleisalz der Metableisäure PbO^3H^2 aufzufassen ist. Bleitetrachlorid-Doppelsalze konnten nicht erhalten werden. Von Dioxyd

1) Bull. soc. chim. **32,** 2.
2) Z. anal. Ch. **18,** 75.
3) Arch. Pharm. [3], **15,** 54.
4) Berl. Ber. **12,** 1730. Groth Z. **3,** 302.
5) Arch. Pharm. [3], **15,** 169. Ch. Soc. J. 1879, 282.
6) Groth Z. **4,** 122.
7) J. pr. Ch. **20,** 200.

ist angeführt, dass seine Lösung in kalter Salzsäure durch Schwefelsäure nicht gefällt wird.

Legirungen aus *Blei* und *Antimon* zeigen nach Fr. de Jussieu [1]) die Erscheinung des Ueberschmelzens. Vf. discutirte die Art der Krystallbildung etc. eingehender und besprach schliesslich die Anwendung jener Legirungen zur Herstellung sog. Cliché's.

Das Verhalten von *Zinn-Bleilegirungen* gegen *Essig* wurde von Rud. Weber [2]) eingehend untersucht.

Blei-Silberlegirung in Krystallen. W. C. Brögger [3]).

Galenobismuthit, $PbS \cdot Bi^2S^3$ beschrieb Hjalmar Sjögren [4]).

Bindheimit, ein neues Mineral aus Arkansas, $3PbO \cdot 2Sb^2O^5 + 4H^2O$. Chas. E. Wait [5]).

Pyromorphit. Analyse v. A. Hilger [6]).

Melanochroit entsteht nach Stan. Meunier [7]) beim Einlegen von Bleiglanz in Kaliumbichromatlösung.

Nickel. S. auch bei Kobalt.

Zur *Gewinnung von Nickel*, *Kobalt*, *Kupfer*, Scheidung von Münzen etc. wendet E. Andre [8]) die *Electrolyse* an.

Die bei der *Verhüttung geschwefelter Nickelerze* stattfindenden *Prozesse* hat G. Ph. Schweder [9]) z. Th. durch Laboratoriumsversuche studirt, welche das Verhalten der *Sulfide*, des *Kupfers*, *Nickels* und *Eisens* gegen Sauerstoff, gegen Reductionsmittel, sowie die *Reductionsproducte der betreffenden Sulfate* behandeln.

Als *Reaction auf Nickel* gab G. Papasogli [10]) an, dass beim Eintauchen eines Zinkstabs in eine Lösung einer Nickelverbindung in Cyankalium eine Rothfärbung der Flüssigkeit rings um das Zink eintritt, auf welchem sich schwarzes Nickelmetall ablagert. Die Färbung verschwindet allmählig. Kobaltsalze stören die Reaction nicht. Am negativen Poldrath eines durch die Flüssigkeit geleiteten Stromes tritt dieselbe Röthung auf.

Nachweisung von Nickel neben Kobalt, Cadmium und Kupfer Al^2O^3, Cr^2O^3 oder Fe^2O^3 durch Glycerin s. Dingl. **229**, 542.

Nickeloxyduloxyd, Ni^3O^4, entsteht nach H. Baubigny [11]) durch

1) Ann. chim. phys. [5], **18**, 138. Compt. rend. **88**, 1321.
2) Dingl. pol. J. **232**, 153, 264.
3) Groth Z. **3**, 492.
4) Berl. Ber. **12**, 1723.
5) Arch. Pharm. [3], **15**, 538. J. Amer. Chem. Soc. **1**, 134.
6) N. J. Min. 1879, 132.
7) Groth Z. **3**, 441.
8) Dingl. pol. J. **232**, 331.
9) C.Bl. 1879. B.- u. Hüttenm. Ztg. **37**, 375, 385, 393, 409.
10) Gaz. ch. it. **9**, 509. Berl. Ber. **13**, 203.
11) J. pr. Ch. **19**, 46 aus Compt. rend. **87**, 1082.

Erhitzen von Nickelchlorür in Sauerstoffgas auf 440°; feuchtes Gas wirkt lebhafter wie trockenes. Das Chlorür verwandelt sich in ein aus grau metallisch aussehenden Octaedern bestehendes Pulver, welches die Verbindung Ni^3O^4 darstellt. Dieselbe löst sich schwer in heisser Salzsäure unter Chlorentwicklung. Ueber 440° entlässt sie Sauerstoff und geht in Oxydul über, welches seinerseits nicht im Stande ist, beim Glühen in Sauerstoff sich höher zu oxydiren. Metallisches Nickel dagegen, wie solches durch Reduction des Oxyduls erhalten wird, oxydirt sich bei 440° in Sauerstoffgas zu Ni^3O^4. Dasselbe besitzt keinerlei magnetische Eigenschaften.

Nickelgehalt amerikanischer Pyrrhotite und Arsenkiese (H. How[1])).

Nickelspeise, Analyse von Jakob Braun[2]).

Cabrerit von Laurium. $R^3As^2O^8+8H^2O$. (R=Ni, Co, Mg, Fe.) A. Des Cloizeaux u. Damour[3]).

Garnierit besitzt nach J. Garnier[4]) die Formel $(MgNi)SiO^3+12H^2O$.

Numeït. Analysen. A. Des Cloizeaux[5]).

Kobalt. *Walzbarkeit.* Nach Th. Fleitmann[6]) werden Kobalt und Nickel durch Zusatz von 1/8 Proc. Magnesiummetall walzbar und hämmerbar.. Das *Nickel* zeigt diese Dehnbarkeit auch in der Kälte, während Kobalt in der Kälte eine grosse Härte annimmt, heiss aber dehnbar ist. Die Gussstücke zeigen grosse Dichtheit und Zähigkeit.

Neue Reaction auf Kobalt. Kobaltsalzlösungen mit Cyankaliumlösung gemischt geben zimmtfarbige im Ueberschuss des Cyankaliums leicht lösliche Niederschläge (T. Tattersall[7])).

Wird zur Lösung der zu prüfenden Substanz in überschüssiger Cyankaliumlösung gelbes Schwefelammonium zugefügt, so tritt blutrothe Färbung ein, wenn Kobalt zugegen ist. Kupfersalze verhindern die Reaction. Nickelsalze nicht.

Bestimmung des Kobalts. Anwendung der *Spectralanalyse* zur *quantitativen* Bestimmung minimaler Kobaltmengen, ferner zur *Bestimmung* des *Kupfers* als Kupferoxyd-Ammoniak, und des metallischen *Eisens* indirect durch Reduction von Kupfer. Belege sind beigefügt. C. H. Wolff[8]).

---

1) Groth Z. **3**, 108.
2) Groth Z. **3**, 421.
3) Groth Z. **3**, 640.
4) Groth Z. **3**, 106.
5) Groth Z. **4**, 636.
6) Berl. Ber. **12**, 454.
7) Ch. News **39**, 66. Z. anal. Ch. **18**, 474.
8) Z. anal. Ch. **18**, 38.

Die *electrolytische* Bestimmung von Kobalt, Nickel und Kupfer besprach Wilhelm Ohl [1]).

Carnot [2]) empfiehlt Kobalt, Nickel, Zinn, Antimon und Wismuth als *Sulfide* durch Glühen im Rose'schen Tigel in *Schwefelwasserstoffgas* zu bestimmen.

Kobalt und Nickel werden nach Demarçay [3]) *aus ammoniakalischer Lösung durch Zink* gefällt, wobei sich das Kobalt zuerst ausscheidet und so vom Nickel getrennt werden kann.

Zur quantitativen *Trennung des Kobalts und Nickels* fügt Ph. Dirvell [4]) der Lösung der Nitrate oder Sulfate überschüssige concentrirte *Phosphorsalzlösung* und ammoniakfreies Ammoniumbicarbonat oder Ammoniumacetat zu, erwärmt und fügt bei Beginn der Ammoniakentwicklung einige Cubiccentimeter Ammoniaklösung bei. Das Kobalt fällt vollständig als violettrothes *Kobaltoxydul-Ammoniumphosphat* nieder, während das Nickel in der blauen Lösung bleibt. Belege fehlen.

Aus einer Kobalt und Nickel enthaltenden Lösung wird bei Zusatz von Alkalilauge und Jod nach Ed. Donath [5]) nur das Kobalt vollständig in *Oxyd* überführt. Vf. gründet hierauf eine analytische Bestimmung beider Metalle, indem er einmal mit Brom beide Oxyde herstellt und titrirt, dann aber in gleicher Portion mit Jod oxydirt und das Sesquioxyd bestimmt.

Oxyde des Kobalts und Nickels. Nach Thomas Bayley [6]) bilden sich bei der Einwirkung von *Hypochloritlösung* auf Kobalt- und Nickellösung die Oxyde Co^3O^5 und Ni^3O^5. Ersteres geht beim Erhitzen der Flüssigkeit in die Verbindung $Co^{12}O^{19}$ über und bildet auch je nach der Art des Trocknens verschiedene Hydrate.

Vf. construirt für beide Oxyde ringförmige Structurformeln.

Kaliumkobaltocyanür erhielt A. Descamps [7]) durch Eingiessen von Cyankaliumlösung in Kobaltchlorürlösung unter starker Abkühlung. Der ausgewaschene Niederschlag wurde mit kalter Cyankaliumlösung übergossen, wobei er dunkelgrün wurde und sich mit rother Farbe löste. Durch Zusatz von Alkohol schieden sich aus dieser Lösung amethystrothe Krystalle der Verbindung aus, welche beim Trocknen Zersetzung erleidet, desgl. beim Auflösen in viel Wasser. Mit Bleiacetat gibt die Lösung einen orangegelben Nieder-

1) Z. anal. Ch. **18**, 523.
2) Bull. soc. chim. **31**, 481.
3) Bull. soc. chim. **32**, 610.
4) Compt. rend. **89**, 903.
5) Berl. Ber. **12**, 1868.
6) Monit. scient. **9**, 1210. Proc. roy. irish. acad. **3**. Ch. News **39**, 81.
7) Bull. soc. chim. **31**, 51.

schlag, welcher mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die entsprechende Wasserstoffsäure bilden soll. Vf. erwähnt noch verschiedene qualitative Reactionen der Verbindung, ohne jedoch die Zusammensetzung anzugeben.

Brompurpureokobaltsalze. S. M. Jörgensen [1]) beschrieb eine Reihe von Bromopurpureokobaltzalzen, welche den Chlorozalzen ganz analog sind.

Bromopurpureokobaltbromid, $Br^2(Co^2 10NH^3)Br^4$, wird analog dem Chlorosalz aus Kobaltbromür und Ammoniak unter Einleiten von Luft und nachherigem Erhitzen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure dargestellt. Ferner wird es aus Roseokobaltsulfat durch Zusatz von conc. Bromwasserstoffsäure abgeschieden und kann auch durch Zersetzung von Chloropurpureochlorid mit Silberoxyd (wobei wesentlich Roseohydrat sich in Lösung begibt) und Erhitzen mit überschüssiger HBr erhalten werden. Blauviolettes Krystallpulver aus mikroscopischen Octaedern, welche Dichroismus zeigen. Die schwach saure Lösung wird durch Erhitzen unter Bildung von Roseosalz zersetzt. Mit Chlorsilber und Wasser geschüttelt verliert das Bromobromid die 4 extraradicalen Bromatome und geht in blauviolettes Bromopurpureochlorid $Br^2(Co^2 10NH^3)Cl^4$ über, welches auch aus der Lösung des Bromids durch verdünnte Salzsäure gefällt wird. Zahlreiche Reactionen dieser Verbindungen gegen Säuren und Salze sind angegeben. Speciell beschrieben wurden noch: *Bromopurpureokobalt-Quecksilberchlorid* $Br^2(Co^2 10NH^3)(Hg^3Cl^8)^2$», violette Nadeln; *Bromopurpureokobalt-Quecksilberbromid* $Br^2(Co^2 10NH^3)(Hg^3Br^8)^2$», lilafarbene Nadeln; *Bromopurpureokobalt-Platinchlorid* $Br^2(Co^2 10NH^3)(PtCl^6)^2$, brauner Krystallniederschlag; *Bromopurpureokobalt-Platinbromid* (analog) rothbrauner krystallinischer Niederschlag; *Bromopurpureokobalt-Siliciumfluorid* $Br^2(Co^2 10NH^3)(SiFl^6)^2$, dunkelvioletter dichroistischer Krystallniederschlag; *Bromopurpureokobaltnitrat* $Br^2Co^2(10NH^3)(NO^3)^4$ dunkelviolette Kryställchen; *Dithionat* $Br^2(Co^2 10NH^3)(S^2O^6)^2$, violette Prismen; *Sulfat* $Br^2(Co^2 10NH^3)(SO^4)^2$ schwarzviolette Kryställchen; *Chromat* $Br^2(Co^2NH^3)(CrO^4)^2$, braunes Krystallpulver; *Oxalat* $Br^2(Co^2 10NH^3)(C^2O^4)^2$, violette Nadeln.

Vf. bestimmte ferner das *spec. Gew.* einiger Verbindungen und fand, dass der Unterschied im *Molecularvolumen* des radicalen Chlors und Broms sehr gering ist, derjenige bei extraradicalem Chlor und

---

1) J. pr. Ch. 19, 49.

Brom jedoch erheblich und in dieselbe Richtung fallend wie bei den Molecularvolumina fester Metallchloride und -bromide.

Eisen. *Reducirtes Eisen.* Schwefelfreies reducirtes Eisen bereitet Enders [1]) durch Fällung von Eisenchlorürlösung mit heissgesättigter Oxalsäure und Glühen des Niederschlags.

Den Gehalt an *metallischem Eisen* im Ferrum reductum bestimmt G. Vulpius [2]) durch Wägen des aus Kupfersulfat abgeschiedenen Kupfers.

H. Moissau [3]) prüfte die Zusammensetzung des reducirten Eisenpulvers. Die beste Handelsprobe gab 87 Proc. Fe; fast alle Proben enthielten Schwefel.

Zur *Beschützung des Eisens gegen atmosphärische Einflüsse* erzeugt man bekanntlich eine dünne Schichte von Fe^3O^4 auf den zu beschützenden Gegenständen durch Erhitzen derselben in Luft oder Wasserdampf. Hierbei wirkt der Sauerstoff auf den im Eisen vorhandenen Kohlenstoff, und die gebildete Kohlensäure wird sodann durch das Metall zu CO reducirt. Um die durch Entfernung des Kohlenstoffs verursachte Lockerung des Eisens zu verhindern, wendet G. R. Tweedie [4]) statt des Luftstromes einen Kohlensäurestrom mit bestem Erfolge an.

Kohlenstoff im Stahl. H. G. Debrunner [5]) beobachtete beim Auflösen von Schweissstahl in Salpetersäure ein schwarzes, sammtartiges Pulver, welches sich durch Erhitzen vollständig löst, aber sonst dem Graphit gleicht. Vf. nennt es »*halbgebundenen Kohlenstoff*«, und unterscheidet somit 3 Formen des Kohlenstoffs im Stahl. Holzkohleneisen enthält viel halbgebundenen Kohlenstoff, Coaksroheisen nur Graphit und gebundenen Kohlenstoff, was zur Beurtheilung einer Sorte wichtig ist. Manche Stahlsorten lassen sich auf gleiche Weise unterscheiden.

Ueber *Neuerungen in der Eisenerzeugung* (Entphosphorung etc.) siehe Dingl. pol. J. **232**, 42. **234**, 308, 398, 489.

Die zur *Entphosphorung des Roheisens* seither empfohlenen wichtigeren Prozesse stellte *Paul Trasenster* [6]) in einem Referat zusammen.

Die Einwirkung geschmolzener *Soda auf Roheisen* studirte T. M. Drown [7]). Bei dünnen Platten liesse sich die durch jene Reac-

1) Pharm. Z. Russl. **18**, 683.
2) Arch. Pharm. [3], **15**, 508.
3) Compt. rend. **89**, 176.
4) Ch. News **39**, 212.
5) Dingl. pol. J. **231**, 475.
6) C.Bl. 1879, 699, 714. B. u. Hüttenm. Ztg. **38**, 314.
7) C.Bl. 1879, 40.

tion bewirkte Entfernung des C, Si und P in verhältnissmässig kurzer Zeit veranlassen und hierdurch schmiedbare Gussstücke erzeugen. (S. auch Patent von Eaton. Jahresb. 1861, 896.)

Die Entfernung von C·Si und P aus dem Eisen durch Schmelzen mit *Natriumphosphat* (Th. Drown [1])).

Die im *Bessemerconverter* nach dem Erscheinen der für das Kochen charakteristischen Kohlenoxydflamme sich entwickelnden *Gase* wurden von A. Tamm [2]) analysirt.

Ueber die, bei den verschiedenen Abarten des *Bessemerprozesses* stattfindenden *Reactionen* berichtete Friedrich C. G. Müller [3]) und analysirte ferner die in Stahl und Roheisen enthaltenen Gase, welche beim Anbohren derselben unter Wasser aufgefangen wurden. Vf. erhielt 25 bis 60 Proc. an Gas auf das ausgebohrte Metallvolum. Die Gase bestanden vorzugsweise aus Wasserstoff (67—88 Proc.), ferner 10—30 Proc. Stickstoff, 0,7—2,5 Proc. Kohlenoxyd.

Ueber Auskleidung der Birne mit, Magnesia und Kalk reicher Masse zur Bindung des Phosphors (L. G. Thomas und P. C. Gichrist [4])).

Salze aus Eisenhochöfen. A. v. Kerpely [5]) beobachtete bei einem gewöhnliches weisses Eisen liefernden Hochofen unmittelbar vor dem Austritt der Schlacke beim Abstich ausfliessend flüssige Salzmassen, welche nach Blausäure rochen. Die Analyse ergab ausser unwesentlicheren Stoffen 19,4% K, 6,34 Fe, 7,25 Cy, 8,65 Cl, 42,0 unlösl. Bestandtheile und 13,9 CO^2 Verlust.

Meteorite. Künstliche Nachbildung. S. Meunier [6]) stellte Versuche an über die künstliche Nachbildung ungeschmolzener Eisenkörner, welche sich in Meteoriten finden. Selbst unter 300° wurde Eisenchlorür durch Wasserstoff reducirt. Durch Glühen eines Gemenges aus Eisen- und Nickelchlorür in Kohlenoxydgas wurde ein, viel gebundenen Kohlenstoff enthaltendes Metall erhalten.

Durch Reduction eines Gemischs aus Nickel- und Eisenchlorür durch Wasserstoff erhielt Stanisl. Meunier [7]) Legirungen, welche die Widmanstätten'schen Figuren zeigen. Vf. zieht hieraus Schlüsse über Bildung und Ursprung verschiedener für meteorischen Ursprungs gehaltener Metallmassen.

1) Dingl. pol. J. **231**, 544.
2) C.Bl. 1879, 712. B. u. Hüttenm. Ztg. **38**, 266.
3) Berl. Ber. **12**, 82, 93.
4) Ch. News **39**, 218.
5) Dingl. pol. J. **232**, 186.
6) Compt. rend. **88**, 794, 924.
7) Compt. rend. **89**, 215.

J. Lawrence Smith [1]) beobachtete, dass Aether oder Petroleum aus Gusseisenfeilspähnen eine, Schwefel und Kohle enthaltende, weisse Krystallnadeln bildende Substanz extrahirt. Berthelot [2]) bemerkt hierzu, dass Aether oder Petroleumaether mit Schwefel oder Schwefeleisen, Pyrit etc. digerirt und verdunstet ausser Schwefelkrystallen noch weisse Nadeln hinterlasse. Die Gegenwart von Luft bewirke wohl eine Oxydation des Eisens und veranlasse somit die Bildung *organischer Schwefelderivate des Aethers* etc. Daher könne die Anwesenheit derartiger Krystallsubstanz in *Meteoriten* nicht als festgestellt erachtet werden, wenn jene Fehlerquelle nicht ausgeschlossen sei.

Smith [3]) theilt weiter mit, dass *Siliciumeisen* nach fortgesetztem Schmelzen im Sauerstoffgebläse (mit Sauerstoffüberschuss) nach dem Erkalten und Eintauchen in Salpetersäure die Widmannstätten'schen Figuren zeige, ähnlich wie diess auch bei Meteoreisen und Nickeleisen der Fall ist.

In ausführlicher Abhandlung begründete Lawrence Smith [4]) die terrestrische Natur des in Dolerit eingeschlossenen gediegenen Eisens von Ovifak in Grönland.

Chromhaltiges Magneteisen aus Insel Unst, Schottland (F. Heddle [5])) enthält *metallisches Eisen*. Schwarzer Magneteisensand.

Meteorstein von Ställdalen (1876 gefallen) enthielt nach G. Lindström [6]) Olivin und Broncit mit 19,42% Nickeleisen. Nordenskjöld besprach hieran anschliessend 3 *Feuermeteore*, (1876 u. 1877), wovon eines den vorliegenden Angaben nach mindestens 1000 m. Durchmesser gehabt haben müsse, aber wahrscheinlich nur gasförmige Producte lieferte, ein anderes ergab 34 Kilo Stein.

Meteorite. A. E. Nordenskiöld. G. Lindström [7]).

Meteorit von Zsadány wurde von Wilhelm Pillitz [8]) analysirt.

Die künstliche Darstellung von Oligist aus Lava vom Vesuv gelang Michele Coppola [9]) durch Einwirkung von Wasserdämpfen bei Gegenwart von Kochsalz in höherer Temperatur.

Zersetztes Gusseisen. Eine durch 10jährigen Gebrauch in eine graphitartige schneidbare Masse verwandelte Gasleitungsröhre wurde von K. Birnbaum [10]) untersucht. Die Substanz enthielt 13—16 Proc.

1) Compt. rend. **88**, 888.
2) Compt. rend. **88**, 890. Bull. soc. chim. **18**, 390.
3) Compt. rend. **88**, 1124.
4) Ann. chim. phys. [5], **16**, 452.
5) Groth Z. **3**, 330.
6) Berl. Ber. **12**, 1724
7) Groth Z. **3**, 206.
8) Z. anal. Ch. **18**, 58.
9) Gaz. ch. it. **9**, 452.
10) Dingl. pol. J. **232**, 460.

Kohle, ferner 15—23 Kieselsäure, einige Procente Schwefelsäure etc. Vf. gibt eine Erklärung des Vorgangs.

Analyse der Eisensorten. Ueber Vorversuche bezüglich der Bestimmung des *Stickstoffgehalts* im Stahl berichtete Alfred H. Allen [1]).

Ueber die Bestimmung des *Kohlenstoffs* im Stahl nach der Eggertz'schen Methode. Ueber die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den mechanischen Eigenschaften des Stahls (V. Deshayes [2])).

Trennung des Eisens von Mangan etc. Setzt man bei der Trennung des Eisens von Mangan, Zink, Kobalt und Nickel durch *basische Fällung* der zu fallenden Lösung 4 Volumprocente Essigsäure zu, so geht, nach J. Jewett [3]) kein Mn, Zn, Co oder Ni in den Niederschlag über und eine zweite Fällung nach Lösung des Niederschlags wird daher unnöthig.

Ueber eine neue analytische Methode von vielfacher Anwendbarkeit berichtete Alex. Classen [4]). Sie bezieht sich auf die Bestimmung von Co, Ni, Fe, Zn, Cu unter Anwendung von Oxalsäure.

Analysen einiger Proben *altrömischen Eisens.* A. E. Arnold [5]).

Eisenoxydhydrate. Nach D. Tommasi [6]) ist das Trihydrat $Fe^2(OH)^6$ noch nicht dargestellt. Er unterscheidet zwei isomere (rothe und gelbe) Monohydrate $Fe^2O^2(OH)^2$ und Bihydrate $Fe^2O(OH)^4$. Die rothen Hydrate lösen sich leicht in verdünnten Säuren, die gelben schwer selbst in concentrirten; erstere lösen sich in Eisenchlorid, letztere nicht. Die Verbindungen der Hydrate mit Oxydsalzen des Eisens betrachtet Vf. als Gemenge. Einige Bemerkungen Schiff's beantwortet der Verf. [7]).

Ueber *dialysirtes Eisenhydroxyd,* und seine Verwendung als Medicament besprach Personne [8]).

Feuchtes Eisenhydroxyd verliert nach Shuttleworth [9]) durch Gefrieren und Wiederaufthauen seine Löslichkeit in Essigsäure und Citronensäure. Dialysirtes Hydroxyd scheidet sich beim Gefrieren theilweise aus.

Eine Preisfrage bezüglich der *Gasblasen*, welche *durch Ammoniak gefälltes* Eisenhydroxyd beim Auflösen in Säuren zeigt, be-

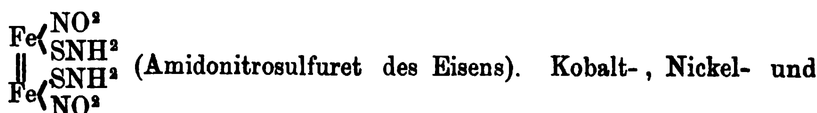
1) Monit. scient. **9,** 1221. Ch. News **40,** 135.
2) Bull. soc. chim. **31,** 40; 166, 205. (vgl. theoret. physik. Chemie.)
3) Ch. News **40,** 293 aus Amer. Ch. J. **1,** 251.
4) Z. anal. Ch. **18,** 175, 189, 373.
5) Ch. News **40,** 138.
6) Berl. Ber. **12,** 1929.
7) Berl. Ber. **12,** 2334.
8) Monit. scient. **9,** 1217.
9) Arch. Pharm. [3], **14,** 68.

antwortete Fritz Müller[1]) in ausführlicher Arbeit dahin, dass dieses Gas *Kohlensäure* sei, welche das anhängende Ammoniak angezogen hatte. Reichardt knüpfte hieran eine Mittheilung über eine früher von ihm über dieses Thema veröffentlichte Untersuchung.

Eine Reihe *magnetischer Verbindungen des Eisenoxyds* wurde von K. List[2]) beschrieben.

Salpeter-essigsaures Eisenoxyd, $Fe^2(C^2H^3O^2)^4(NO^3)OH + 4\,aq.$ entsteht nach Williams[3]) durch Auflösen von Eisenhydroxyd in einem Gemisch von 2—3 Thln Eisessig und 1 Thl. Salpetersäure, Erhitzung ist zu vermeiden. Nach 24 Stunden krystallisirt das Salz aus, welches durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser zu reinigen ist. Löslich in Alkohol. Beim Stehen oder Kochen der Lösungen tritt Zersetzung ein.

Sog. *Nitrosulfurete des Eisens*. Die durch Erhitzen von Schwefelammonium, Kaliumnitrit und Eisenvitriollösung erhaltenen schwarzen Krystallnadeln nannte Roussin »Binitrosulfuret des Eisens«, doch wurden von verschiedenen Forschern verschiedene Formeln aufgestellt. Nach W. Demel[4]) löst man zur Darstellung jener Verbindung 20 gr. KNO^2 in 300 cc Wasser, erhitzt, fügt 40 cc gewöhnliche Schwefelammoniumlösung zu und hierauf nach weiterem Kochen 33 gr. Eisenvitriol in 200 cc Wasser. Der entstehende schwarze Niederschlag löst sich und aus der dunkelbraungrünen Flüssigkeit krystallisirt die Verbindung. Die Krystalle lassen sich am besten in einer Kohlensäure-Atmosphäre aufbewahren. Verd. HCl bewirkt in der Lösung H^2S Entwicklung; concentrirte Salzsäure entwickelt jedoch braune Dämpfe; beim Kochen mit Kalilauge wird Ammoniak frei und beim Erhitzen verglimmt die Substanz unter Hinterlassung von Schwefeleisen. Die Analyse ergab die Formel $FeSN^2H^2O^2$; die Constitution wird auszudrücken sein durch die Formel:



(Amidonitrosulfuret des Eisens). Kobalt-, Nickel- und Mangansalze geben keine analogen Verbindungen.

Dasselbe Salz wurde von O. Pawel[5]) aus Kaliumnitrit, Schwefelnatrium und Eisenvitriol in heisser Lösung bereitet. Auch bei An-

1) Arch. Pharm. [3], **14**, 49.
2) Progr. der Prov.Gewerbschule in Hagen. Z. anal. Ch. **18**, 585.
3) Arch. Pharm. [3], **15**, 375, aus Pharm. J. and Transact. **8**, 465.
4) Berl. Ber. **12**, 461. Wien. Ber. II, **78**, 660.
5) Berl. Ber. **12**, 1407.

wendung von Natriumsulfocarbonat oder -hydrosulfid, oder Calcium-Barium- oder Kaliumhydrosulfid entstehen ähnliche Verbindungen. Die mehrfach gereinigten schwarzen Krystalle ergaben bei der Analyse die Formel $Fe^7S^5(NO)^{12}K^2 + 2H^2O$. Das Kalium- und Ammoniumsalz zeigen fast gleiche Eigenschaften. Die früheren Beobachter hätten kein reines Material zu den Analysen benutzt.

W. Demel[1]) ist Pawel gegenüber von der Reinheit seines Roussin'schen Salzes überzeugt und bringt noch bestätigende Analysen. Kalium enthalte dasselbe *nicht*.

O. Pawel[1]) bestätigt dagegen die Formel $Fe^7S^5(NO)^{12}K^2 + 2H^2O$ und beschreibt die Darstellung, sowie die des correspondirenden Natrium- und Ammoniumsalzes, für welche gut stimmende Analysen mitgetheilt werden. Das Kalium- und Ammoniumsalz seien von allen Roussin'schen Salzen die beständigsten; es können auch Salze anderer Metalle erhalten werden.

Das aus Aether krystallisirbare, leicht zersetzliche Ferrosalz $Fe^8S^5(NO)^{12} + 8H^2O$ entstehe bei der Einwirkung von Eisensalzen oder von Säuren auf jene Alkalisalze und ist daher meist denselben beigemengt. — Auch das bei Einwirkung von Aetznatron auf das sog. Stickoxyd-Schwefeleisen entstehende Salz wurde näher untersucht und seine Formel discutirt, worauf indess hier nur verwiesen werden kann.

Eine ausführliche Arbeit von J. O. Rosenberg[2]) behandelt ebenfalls die Nitrososchwefeleisenverbindungen und ihr Verhalten zu Nitroprussiden. *Drei Reihen* von Verbindungen sind zu unterscheiden; das Anfangsglied der Einwirkung von Kaliumnitrit auf Schwefelammonium und Eisensalz nach R. $Fe^6S^5(NO)^{10} + 4H^2O$(A); die durch Zersetzung mit Alkalien unter Fällung von Eisenoxyd entstehenden Alkalisalze $Fe^8S^9(NO)^{18}K^8 + 19H^2O$(B) und die von Roussin erwähnten rothen Salze (C), erhalten durch Einwirkung von Schwefelalkalien auf die aus den Salzen B mit Säuren abgeschiedenen amorphen Körper.

Das ursprüngliche Salz A. enthält nach Rosenberg einen Theil des Stickstoffs in Form von Ammonium. Durch Säuren wird aus den Salzen B die Wasserstoffverbindung gefällt; dessgl. aus A die entsprechende Säure. Aus der freien Säure von B entstehen mit Schwefelalkalien die rothen Salze C. Alle diese Körper gehen bei Behandlung mit Cyankalium in Nitroprussidverbindungen über.

---

1) Berl. Ber. **12**, 1949. 2) Berl. Ber. **12**, 1715.

Blomstrand besprach hieran anschliessend die Demel'sche Formel, welche er als verfrüht bezeichnet.

Ferrocyanverbindung des Kupfers. Ammoniakalische Kupfersulfatlösung gibt nach Guyard [1]) mit Ferrocyankalium einen ockergelben Niederschlag, welcher Cu, Fe, NH^3 und Cyan enthält und beim Erhitzen in trocknem Zustand an der Luft bei 150° violett wird. Dabei entweicht Cyan und Ammoniak, während Sauerstoff aufgenommen wird. Bei 200 bis 250° entstehen ein blaues und ein grünes Product; bei 300° bleibt Eisen- und Kupferoxyd zurück.

In einer weiteren Notiz wird mitgetheilt, dass durch Ferrocyankalium bei Gegenwart von ammoniakalischem Ammon. tartrat. diejenigen Metalle meist vollständig gefällt werden, deren Oxyde in Ammoniak resp. ammoniakalischen Ammoniumsalzen löslich sind. Die in ammoniakalischen Ammoniumsalzen unlöslichen oder schwerlöslichen, aber in jenem Tartrat löslichen Salze, werden dagegen durch Ferrocyankalium nicht gefällt.

Ferridcyanide. J. Schuler [2]) analysirte *Ferridcyanbarium* $Fe^2C^{12}N^{12}Ba^3 + 20\,aq.$, welches aus Ferrocyanbarium mittelst Bleisuperoxyd unter Einleiten von Kohlensäure dargestellt war. Bräunlich rothe Krystalle.

Ferridcyanblei, $Fe^2C^{12}N^{12}Pb^3 + 4\,aq.$ aus der Wasserstoffverbindung und Bleicarbonat.

Ferridcyankalium gibt auf Zusatz von Bleinitrat Krystalle der dunkelbraunen *Doppelverbindung* Ferridcyanblei-Bleinitrat $Fe^2C^{12}N^{12}Pb^3 \cdot PbN^2O^6 + 12\,aq.$ Ferridcyanblei konnte nicht erhalten werden. *Ferridcyanbleikalium* $Fe^2C^{12}N^{12}Pb^2K^2 + 6\,aq.$ entsteht aus dem vorigen Salz bei Zusatz von Ferridcyankalium oder von 2 Mol. Kaliumsulfat. Schwarze Tafeln.

Ferridcyanbleiammonium, $Fe^2C^{12}N^{12}Pb^2(NH^4)^2 + 6\,aq.$ entsteht auf analoge Weise. Schwarze Krystalle.

Ferridcyanblei-Bleihydroxyd, $Fe^2C^{12}N^{12}Pb^3 \cdot 3PbO^2H^2 + 11\,aq.$ bildet sich als rothbrauner, krystallinischer Niederschlag bei Zusatz einer Lösung von basischem Bleiacetat zu Ferridcyanbleikalium- oder Ferridcyanbleilösung.

Künstliche Rhodonitkrystalle und *Ferromangansilicium.* P. v. Jereméjew [3]).

Halotrichit und *Melanterit* von Idria. (FeMg Sulfat). Eisenvitriol ist unzweifelhaft monosymmetrisch. (V. v. Zepharovich [4]).

1) Bull. soc. chim. **31,** 435, 436. Ch. Centr. 1879. Pharm. Z. Russl. **18,** 622.
2) Wien. Ber. **77,** II. 592.
3) Groth Z. **3,** 438.
4) Groth Z. **4,** 105.

Mangan. Als empfindliche *Reaction* auf *Mangan* benutzt R. Böttger[1]) die Rothfärbung geschmolzenen Kaliumchlorats durch Spuren von Manganverbindungen.

Bestimmung. C. Rössler[2]) gründete eine Bestimmungsmethode des Mangans auf die von Rose beobachtete Bildung eines nach der Formel $Ag^4O \cdot Mn^2O^3$ zusammengesetzten schwarzen Niederschlags, welcher beim Kochen einer überschüssiges Silbernitrat enthaltenden manganhaltigen Lösung mit Natriumcarbonat entsteht. Das in den Niederschlag eingegangene Silber wird durch Zurücktitriren (nach Volhard) gefunden und hieraus die Manganmenge berechnet. Belege sind beigefügt.

Bestimmung als MnS. In einer ausführlicheren Mittheilung gab Ad. Carnot[3]) an, dass die Oxyde, Sulfat, Arseniat und Chlorür sich als grünes MnS bestimmen lassen. *Eisenerzverbindungen* erfordern nach dem Erhitzen im H^2S noch starkes Glühen in Wasserstoff. *Kobalt* gibt kein bestimmt zusammengesetztes Product; *Nickel* liefert NiS, *Zink* ZnS, *Cadmium* CdS. *Kupfer* ist wie Eisen zu behandeln und gibt Cu^2S; *Silber* Ag^2S, *Blei* PbS; *Wismuth* Bi^2S^3 (aus gefälltem Sulfid); *Antimon* Sb^2S^3 bei Anwendung schwacher Hitze. *Zinn* liefert kein einheitliches Gemisch. Die Methode ist auch für einzelne Trennungen anwendbar. (Belege fehlen.)

Zur directen Trennung des *Mangans vom Eisen* fällen F. Beilstein und L. Jawein[4]) die Lösung der beiden Metalle in überschüssigem Cyankalium mit Jod, wobei nur braunes Manganoxyd niederfällt.

Ein zweites Verfahren wird auf die Thatsache begründet, dass Mangansalze beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure und Kaliumchlorat alles Mangan als Superoxyd ausscheiden; doch ist dasselbe bei der ersten Fällung noch nicht eisenfrei zu erhalten, wesshalb die Operation wiederholt werden muss. Auch dann blieb noch eine durch Natriumacetat zu entfernende Spur Eisen; doch ist anzunehmen, dass schon die Titration des ersten Niederschlags nach Bunsen'scher Methode richtige Zahlen geben wird.

Fällt man aus reinen Manganlösungen das Mangan mittelst Bromwasser, so ist der Niederschlag von variabler Zusammensetzung und entspricht niemals der Formel MnO^2. Enthält die Lösung jedoch einen Ueberschuss von Eisenchlorid, so fällt reines MnO^2 nieder. Dieses kann leicht volumetrisch mittelst $FeSO^4$lösung be-

1) Berl. Ber. **12**, 2187.
2) Berl. Ber. **12**, 725.
3) Bull. soc. chim. **32**, 161.
4) Berl. Ber. **12**, 1528.

stimmt werden. Die Methode eignet sich gut zur schnellen *Bestimmung des Mangans* in Eisenerzen Spiegeleisen etc. John Pattinson [1]).

Mangansuperoxyd. Durch 24 Stunden langes Erhitzen von Mangannitrat auf 155 bis 162° erhielt A. Gorgeu [2]) Mangansuperoxyd in sehr kleinen *Kryställchen.*

Bildung von Superoxyd und Bestimmung des Mangans. Nach Guyard soll aus sehr verdünnter neutraler Mangansulfatlösung durch Permanganat alles Mangan als $MnO^2 \cdot H^2O$ niederfallen. Die hierauf begründete Bestimmung des Mangans ist indess trotz der Bestätigung Habich's nach J. Volhard [3]) ungenau, da der Niederschlag immer manganoxydulhaltig ist. Ein scharfer Endpunkt der Titration lässt sich jedoch durch Zusatz von einer Calcium- Barium- Magnesium- oder Zinklösung erreichen, wobei der Niederschlag eine Verbindung von MnO^2 mit Calciumoxyd etc. ist und genau die auf MnO^2 berechnete Manganstufe enthält. Vf. gründet auf dieses Verhalten eine mit vielen Belegen versehene *Bestimmungsmethode.*

Die Bestimmung des Mangans als *Oxyduloxyd* führt Vf. durch Eindampfen der Chlorürlösung mit Quecksilberoxyd und Glühen des Rückstandes aus. Auch zur Ueberführung von Salzen des Zn, Cu, Co, Ni, Fe in wägbare Oxyde eignet sich das Quecksilberoxyd sehr gut; ebenso zur Trennung von Eisenoxyd und Mangan ist dasselbe anwendbar.

Aus der, viele interessante Details enthaltenden Abhandlung, auf welche verwiesen werden muss, sei erwähnt, dass die Fällung des Mangans durch Permanganat auch aus saurer Lösung vollständig erfolgt. Das Verschwinden der Rosafarbe beim Titriren mit Permanganat nach Erreichung des Endpunktes beruht auf der Wirkung des Manganoxydulsalzes. Aus solch stark saurer Lösung erhält man beim Sieden auf Zusatz von concentrirter Permanganatlösung ganz *reines Mangansuperoxydhydrat.* Die Resultate von Morawski und Stingl [4]) werden durch unrichtige Titerstellung erklärt.

Bleihyperoxyd, Chlor, Brom etc. wirken auf *Manganoxydullösungen* zweifellos in erster Linie *Uebermangansäure* erzeugend, wie die rasch verschwindende Rothfärbung bei Anwendung von PbO^2 z. B. zeigt. Die Uebermangansäure zersetzt sich dann mit Oxydullösung und liefert Superoxyd.

---

1) Ch. Soc. J. 1879, 365.
2) Compt. rend. 88, 796.
3) Ann. Ch. 198, 318.
4) J. pr. Ch. [2], 18, 96.

Zum Beweise des *Gesetzes der multiplen Proportion* bestimmt F. Kessler[1]) ähnlich wie Aschoff die Oxydationsvalenz des Permanganats und des dieselbe Manganmenge enthaltenden Mangandioxyds. Das Verhältniss ergab sich wie 5:2, womit auch die Mitscherlich'sche *Permanganatformel* bestätigt wird.

Weldonschlamm. Jul. Post[2]) wandte sich gegen die Annahme Weldon's, dass im »Weldonschlamm« eine salzartige Verbindung des Mangandioxyds mit Kalk enthalten sei, und ebenso gegen die von Gorgeu beschriebenen Verbindungen des MnO^2 mit Basen. Nach Post handelt es hier nur um Gemische. Versuche, jenen Schlamm im Kleinen herzustellen, ergaben, dass Alkali geeigneter ist als Kalk. Im Uebrigen verweisen wir auf die Abhandlung.

In den *Volumverhältnissen* der *Manganoxyde* findet Schröder[3]) Anhaltspunkte für die Ansicht, dass Mangansuperoxyd kein Oxyd, sondern ein Manganat oder Permanganat sei.

Ein Gemisch von *Kaliumpermanganat* und *Kaliumhydroxyd* entwickelt bei etwas über 100° Sauerstoffgas, was jedoch bei Anwesenheit von hydratischem Mangandioxyd unterbleibt. *Chromoxyd* wird im gleichen Fall zu Chromsäure oxydirt. J. Alfred Wanklyn und W. J. Cooper[4]).

Mangantetrachlorid? Nach W. W. Fisher[5]) enthält die durch Lösung von Mangandioxyd in kalter Salzsäure resultirende braune Flüssigkeit *Mangantetrachlorid.* Dem gegenüber zeigt nun S. Pickering[6]), dass sowohl Fisher's analytische Resultate, wie die aus denselben abgeleiteten Folgerungen irrig seien, und dass das resultirende Manganchlorid der Formel Mn^2Cl^6 analog zusammengesetzt sei.

Mellurdit nannte Carnot[7]) ein in Utah vorkommendes Mangansulfat von der Formel $MnSO^4 + 7H^2O$. An der Luft verwittert es und gibt $2H^2O$ ab. Bei künstlichem Krystallisiren des Mangansulfats erhält man unter 6° Krystalle mit $7H^2O$.

Als *Luckit* bezeichnet derselbe Vf. das am gleichen Ort vorkommende Sulfat $(MnFe)SO^4 + 7H^2O$ ($MnO : FeO$ etwa 1:10).

Karpholit von Meuville (Belgien) besitzt nach L. de Koninck's[8]) Analyse die Formel $MnO \cdot Al^2O^3 \cdot 2SiO^2 \cdot 2H^2O$. *Rho-*

1) Wied. Ann. 6, 460.
2) Berl. Ber. 12, 1454. 1537.
3) Berl. Ber. 12, 2187.
4) Phil. Mag. [5], 7, 138.
5) Ch. Soc. J. 1878.
6) Ch. Soc. J. 1879, 654.
7) Compt. rend. 88, 1268. Bull. soc. chim. 32, 1.
8) Bull. Acad. Belg. [2], 47, 564, 568; Groth Z. 4, 222; 222.

dochrosit von Moët-Fontaine wurde ebenfalls analysirt und enthielt 92,41 Proc. $MnCO^3$, 5,86 $CaCO^3$, 0,64 $FeCO^3$ und 1,12 $MgCO^3$.

Rhodochrosit. (Mn, Fe,)CO^3, Connecticut. Analyse von Georg J. Brush und Edw. S. Dana [1]).

Kakochlor, (Lithiophorit) von Rengersdorf bei Görlitz. Analyse v. A. Weissbach [2]).

Plumbomanganit, $3Mn^2S + PbS$, *Youngit,* $2MnS + 6ZnS + PbS$ und $24ZnS + 5PbS + 5MnS + 2FeS$. J. B. Hannay [3]).

Chrom. Die *Bestimmung des Chroms* und *Wolframs* im Stahl etc. führt Rudolf Schöffel [4]) derart aus, dass zunächst der grösste Theil des Eisens durch Kupferchlorid-Chlornatrium gelöst und dann der Rückstand mit Soda und Salpeter aufgeschlossen wird.

Chrom lässt sich nach W. J. Sell [5]) *volumetrisch* leicht bestimmen, indem man das Oxyd oder Salz mittelst einer Lösung von übermangansaurem Kalium in Chromsäure überführt und den Ueberschuss des Oxydationsmittels zurücktitrirt. Vf. schliesst den Chromeisenstein mittelst Fluornatrium und saurem schwefelsaurem Natrium auf und titrirt dann die Lösung der Schmelze.

E. F. Smith [6]) behandelt gepulverten Chromeisenstein 3 Tage lang mit Brom und Wasser bei 170°.

Dass bei der Bestimmung des Chroms durch Ausfällen und Glühen des Oxyds *zu hohe Resultate* gefunden werden, beruht nach Th. Wilm [7]) auf einer Oxydation während des Glühens. Beim Auswaschen des Products wird eine gelbe, chromsäurehaltige Lösung erhalten. Durch besondere Versuche wurde nachgewiesen, dass während der Fällung aus dem Glasgefäss Kalk aufgenommen und später beim Glühen eine Aufschliessung des Chromoxyds bewirkt wird.

Ueber *Chromammoniakverbindungen* gab S. M. Jörgensen [8]) ausführliche Mittheilung. *Chlorpurpureochromchlorid,* $Cl^2[Cr^2 10NH^3]Cl^4$, erhält man mittelst Chromchlorür, welches aus violettem Chlorid durch Reduction mit Wasserstoff dargestellt wurde. Das Chlorür löst sich in einer salmiak- und ammoniakhaltigen Flüssigkeit mit himmelblauer Farbe, welche indess beim Durchleiten von Luft in Carmoisinroth übergeht. Dann fügt man conc. Salzsäure

---

1) Groth Z. **4**, 75.
2) Groth Z. **4**, 110.
3) Groth Z. **3**, 109.
4) Berl. Ber. **12**, 1863.
5) Ch. Soc. J. 1879, 292.
6) Dingl. pol. J. **231**, 92.
7) Berl. Ber. **12**, 2172, 2223.
8) J. pr. Ch. **20**, 105.

zu und kocht, wobei sich die erwähnte Verbindung als carminrothes Krystallpulver abscheidet. Als Nebenproduct wird auch aus der Mutterlauge durch Zusatz von Natriumquecksilberchlorid *Luteochromquecksilberchlorid* gewonnen. Auch aus Ammoniumchromchlorid kann jener Körper gewonnen werden. Auch *Roseochromsalze*, welche ebenfalls den Kobaltverbindungen *völlig analog* sind, existiren und sollen später untersucht werden. Die Lösung des *Chloropurpureosalzes* in Wasser ist wenig stabil, Ammoniak löst es ohne Zersetzung, Salzsäure scheidet das Salz aus der wässrigen Lösung aus, Bromwasserstoffsäure fällt das Bromid, Jodkalium das Chlorojodid, Siliciumfluorwasserstoff rothes Chlorofluorsilicat, Kaliumchromat braunes Chlorochromat etc. Vf. erwähnt noch die Wirkung zahlreicher anderer Reagentien und beschreibt näher das *Chloropurpureochrombromid*, $Cl^2[Cr^2\ 10NH^3]Br^4$, das *-platinchlorid*, $Cl^2[Cr^2\ 10NH^3](PtCl^6)^2$, das *-siliciumfluorid*, *-quecksilberchlorid*, *-bromid*, *-jodid*, ferner das *Chloropurpureochromnitrat*, *-pentasulfid*, *-dithionat*, *-sulfat* und *saures -sulfat*, *-chromat*, *-oxalat*, und *-ferrocyanid*. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen und die Art ihrer Darstellung zeigt eine Analogie zwischen Chrom und Kobalt, welche kaum grösser zwischen irgend zwei Metallen bekannt ist.

Blomstrand [1]) machte einige diese Arbeit betreffenden Anmerkungen bezüglich der Constitution jener Salze.

Chromsäure. Zur Regenerirung von Chromsäure erwärmt E. Heintzemann [2]) die Chromchloridlösung mit Weldon's- Braunsteinschlamm, wobei Manganchlorür, Chromsäure und chromsaures Mangan entstehen.

Zur *Erkennung von Monochromat neben Bichromat* kocht E. Donath [3]) die Flüssigkeit mit etwas Mangansulfatlösung, wobei, wenn Monochromat zugegen ist, ein schwarzbrauner Niederschlag $Mn^2CrO^5 + 2\,aq.$ entsteht.

Bichromat neben Monochromat erkennt man auf Zusatz von Natriumhyposulfit, worauf beim Kochen braunes Chromsuperoxyd sich ausscheidet.

Freie Chromsäure neben Bichromat wird durch Zusatz von Jodkalium und Schütteln mit Schwefelkohlenstoff erkannt. Letzterer färbt sich violett bei Anwesenheit von Chromsäure.

---

1) Berl. Ber. 12, 1727.
2) Berl. Ber. 12, 1141.
3) Z. anal. Ch. 18, 78.

Kalium-Eisenchromat. C. Hensgen[1]) erhielt das Doppelsalz $K^2CrO^4 \cdot Fe^2(CrO^4)^3 + 4H^2O$ durch Fällung der Lösung des normalen Kaliumchromats mit Eisenchlorid, Auflösen des Niederschlags in Salzsäure. Aus der tiefrothen Lösung scheidet sich nach einigen Tagen das Salz ab. Auch aus der gemischten Lösung von Bichromat und Eisenchlorid erhält man dasselbe Salz. Ein analoges Ammoniumsalz ist dargestellt.

Leon Bourgeois[2]) stellte krystallisirtes *Bariumchromat* durch die bekannte Reaction der Alkalichromate auf Chlormetalle bei Rothgluth dar. Zusammengeschmolzen wurden 2 Aeq. Chlorbarium mit 1 Aeq. Kaliumchromat und 1 Aeq. Natriumchromat. Die erkaltete Masse enthielt prismatische Krystalle, deren Farbe theils schwefelgelb, theils grün war. Formel $BaCrO^4$, D=4,6. Die Krystalle wurden gemessen.

Auch *Strontium-* und *Calciumchromat* wurden auf analoge Weise in Krystallen erhalten.

Chromroth aus englischer Fabrik besass die Formel $PbO \cdot 4CrO^3 + 2H^2O$. *Zinkgelb,* ebendaher war $3ZnCrO^4 \cdot Zn(OH)^2$ (F. Reingruber[3])).

Kaliumbichromat mit *Oxalsäure* im Verhältniss 4:6 gemischt, erhitzt sich von selbst und liefert eine kohlige Masse (Arch. Pharm. [3], **15**, 455.).

Ludwig Schulerud[4]) bemühte sich *Salze der Dichromsäure* darzustellen, erhielt aber bei *Barium* u. *Blei* nur normale Chromate, während *Silber*, *Thallium* und *Lithium* Dichromate gaben. Diess weist darauf hin, dass *nur einwerthige Metalle* Dichromate zu bilden vermögen. *Lithiumdichromat* bildet fast schwarze Krystalltafeln.

C. Rammelsberg[5]) bemerkt hierzu, dass er bereits im Jahre 1866 *Chromat* und *Dichromat des Lithiums* beschrieben habe.

Fluordichromsaures Kalium, $K^2Cr^2O^6Fl^2$ erhielt L. Varenne[6]) durch Zusatz von Flusssäure zu siedender Bichromatlösung. Aus der braunen Lösung scheiden sich reguläre Krystalle ab, welche mit Schwefelsäure nur Fluorwasserstoff entwickeln.

Uran. Das *Vorkommen von Uran in Nord-Carolina* und die Zusammensetzung des Uranotils, Summit's und Phosphuranylit's besprach F. A. Genth[7]).

---

1) Berl. Ber. **12,** 1300, 1656.
2) Bull. soc. chim. **31,** 243. Compt. rend. **88,** 382.
3) Dingl. pol. J. **232,** 487.
4) J. pr. Ch. **19,** 36.
5) Wied. Ann. **7,** 160.
6) Compt. rend. **89,** 358.
7) Ch. News **40,** 210. Amer. Ch. J. **1,** 87.

Die *Verarbeitung der* Joachimsthaler *Uranerze* zur Gewinnung des *Vanadins* schilderte A. Patera [1]).

Die *Atomgrösse des Urans* wurde von L. Meyer aus der specif. Wärme eines von Regnault für Uran gehaltenen, von Peligot aber als Oxydul erkannten Products unter letzterer Annahme zu 180 berechnet. Julius Donath [2]) bestimmte zur Controle die specif. Wärme des Uranoxyduloxyds. Als Mittel von 4 Versuchen ergab sich 0,07979, woraus sich (O=0,25) die specif. Wärme des Urans = 0,0497 ergibt, welche Zahl mit 120 multiplicirt die Zahl 5,96 liefert. Somit wäre das *Atomgewicht des Urans* wie früher zu 120 anzunehmen.

Das in den Preiscouranten figurirende sog. *Uranmetall* sei ebenfalls Uranoxydul, wesshalb zu einer erwünschten Bestimmung der specif. Wärme des Urans besser electrolytisch bereitetes Metall anzuwenden sei.

Vf. fügt noch einige wichtige Bemerkungen bezüglich des Gebrauchs des Bunsen'schen *Eiscalorimeters* bei.

Uranylsalze. R. Sendtner [3]) beschrieb einige Salze des Uranyls. Mit Selensäure und Uranhydroxyd wurden schwer krystallisirbare Salze erhalten; das eine besass annähernd die Formel $(UO^2)SeO^4 \cdot SeO^4H^2$, (U=240) das andere — eine firnissartige Masse — die Formel $UO^2SeO^4 + xH^2O$.

Uranylkaliumselenat $(UO^2)SeO^4 \cdot K^2SeO^4 + 2H^2O$, wurde durch Eintragen von Kaliumuranat in Selensäure dargestellt, analog *Uranylammoniumselenat.*

Uranylselenit, $(UO^2)SeO^3 \cdot H^2SeO^3$, gelbes Krystallpulver.

Uranylkaliumselenit, $(UO^2)SeO^3 \cdot K^2SeO^3$, unlösliche fahlgelbe Krystallkrusten.

Uranylammoniumselenit $(UO^2)SeO^3 \cdot (NH^4)^2SeO^3$, gelbe mikroscopische Tafeln.

Uranhydroxyd wird durch *Jodwasserstoff* unter Jodabscheidung zu hellgrünem *Uranjodür* reducirt.

Uranylbromid $(UO^2)Br^2 + 7H^2O$ aus Uranhydroxyd und Bromwasserstoff durch Verdunsten erhalten; körnige Masse. *Uranylkaliumbromid,* $UO^2Br^2 \cdot 2KBr + 2H^2O$ und die analoge *Ammoniumverbindung* werden durch Auflösen der Uranate in Bromwasserstoff erhalten; rhombische Tafeln.

---

1) Oestr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenkunde. 1878. Dingl. pol. J. **231,** 556.
2) Berl. Ber. **12,** 742.
3) Ann. Ch. **195,** 325.

Uranocircit. A. H. Church[1]). Wassergehalt.

Randit $Ca^5U^2C^6O^{20}+3H^2O$. Philadelphia. G. A. König[2]).

Gold. Das *Vorkommen des Golds und Silbers* in verschiedenen Mineralien, Gesteinen und in goldhaltigen Gläsern besprachen E. Cumenge und Edmond Fuchs[3]).

Bildung von *Moosgold* wurde von A. Liversidge[4]) beim Glühen von Arsenkiesen in der Muffel beobachtet.

Neue metallurgische Methode. John Hollway[5]) zeigt, dass aus *Gold*, *Silber* und *Kupfer*-haltigen Pyriten die werthvollen Metalle leicht mittelst einer dem Bessemern ähnlichen Methode gewonnen werden können. Ein Theil der Pyrite wird in geschmolzenem Zustand in die Frischhitze eingeführt und nachher Klumpen der festen Schwefelmetalle zugesetzt, die zur Schmelzung und Zersetzung nöthige Temperatur wird durch die Oxydation des Schwefels desselben erhalten. Es resultirt ein schwefelhaltiger Regulus, welcher die werthvollen Metalle in hoher Concentration enthält, ein Sublimat von unreinem Schwefel, ein solches von schwefelsaurem und Schwefelblei, Zinkoxyd mit geringen Mengen von Kupfer, Eisen etc., während die entweichenden Gase aus dem Stickstoff der angewendeten Luft und schwefliger Säure bestehen.

Lossier[6]) gründete eine *Bestimmungsmethode des Golds* auf die optischen Eigenschaften des Kalium-Goldbromürs. Näheres fehlt.

Oxydation des Golds. Durch besondere Versuche fand Berthelot[7]), dass die von Grotthus beobachtete *Oxydation des Goldes* bei electrolytischen Experimenten nicht auf der Wirkung von Ozon, Ueberschwefelsäure etc. beruht, sondern nur unter dem Einfluss des galvanischen Stromes erfolgt.

Eine *goldähnliche Legirung* stellt Thomas Meiffren[8]) aus 800 Cu, 25 Pt, 20 Wolframsäure und 170 Gold dar. Eine silberähnliche Legirung aus 65 Fe, 4 Wolfram, 23 Ni, 5 Al und 5 Cu, wobei auch etwas Natrium zur Vermeidung von Oxydation in den Tiegel gebracht wird. Diese Legirung widerstehe der Einwirkung von Schwefelwasserstoff.

Zinn. *Brüchiges Zinn.* Im Dom zu Freiberg wurden 300 Jahre alte graue Zinngegenstände gefunden, welche sich leicht zerbröckeln liessen. Arnulf Schertel[9]) fand bei diesem Zinn 5,809,

1) Groth Z. **3**, 112.
2) Groth Z. **3**, 596.
3) Compt. rend. **88**, 587.
4) Groth Z. **3**, 112.
5) Ch. News **40**, 219.
6) Arch. sc. ph. nat. [2], **1**, 269.
7) Ann. chim. phys. [5], **18**, 396. Compt. rend. **89**, 683.
8) Berl. Ber. **12**, 397.
9) J. pr. Ch. **20**, 322.

5,781 und 5,802 specif. Gew., welches beim Erhitzen der Substanz durch Einstellen des Pyknometers in heisses Wasser auf 7,28 und 7,304 sich erhöhte und so die Dichte des geschmolzenen Zinn's annahm. Gleichzeitig nahm die Substanz eine hellere Farbe an. Die Dichtigkeit eines zerfallenen Bankazinn's ergab sich zu 6,02 bis 5,93. Die *graue Zinnmodification* verhält sich gegen das hell gewordene electronegativ beim Eintauchen in Kalilauge, Salz- oder Schwefelsäure, electropositiv in verdünnter Salpetersäure. Rammelsberg gab an, dass das geschmolzene Zinn durch niedere Temperatur in die viergliedrige Form übergehe, welche auch das auf nassem Weg reducirte Metall hat. Vf. glaubt jedoch, dass R. eine in gewöhnliches Zinn zurückverwandelte Probe benutzt habe.

Krystallisirtes Zinnoxydul erhielt L. Varenne [1]) bei mehrtägiger Digestion von Zinnoxydulsalz mit überschüssigem Cyankalium in Form eines aus mikroskopischen Würfeln bestehenden schwarzen Pulvers.

F. P. Dewey [2]) hat die von F. W. Clarke [3]) empfohlene *Methode der Trennung des Zinns von Antimon und Arsen* geprüft und gefunden, dass die Methode nur sehr ungenügende Resultate liefert. (Siehe auch Wittstein [4])).

Zinnchlorür. Thomas Carnelley [5]) bemerkt, dass der Siedep. des Zinnchlorürs bei 617 bis 628° liege und die *Dampfdichtebestimmung* von Victor Meyer und Carl Meyer bei zu naheliegenden Temperaturen 619 und 697° ausgeführt worden sei und dass desshalb die Molecularformel Sn^2Cl^4 noch nicht endgültig festgestellt wäre.

Chlorzinnsäure, $SnO^2 \cdot HCl$. Aus concentrirten Lösungen von Zinnchlorür setzt sich unter dem Einfluss der Luft und anderen noch nicht näher ermittelten Umständen *Chlorzinnsäure* als Gallerte ab. Mit Wasser zersetzte sich dieselbe unter Bildung von Zinnsäure. Mit verdünnter Ammoniaklösung behandelt, liefert sie SnO^2ClNH^4 als unlösliches weisses Pulver (J. W. Mallet [6])).

Chlorostannate der Ceritmetalle. P. T. Clève [7]) stellte durch Vermischen der Lösungen von Zinnchlorid mit den Chloriden der Ceritmetalle folgende den Chloroplatinaten analoge Chlorostannate dar: $2La^2Cl^6 \cdot 5SnCl^4 + 45H^2O$; $Ce^2Cl^6 \cdot 2SnCl^4 + 18H^2O$; $Di^2Cl^6 \cdot$

1) Compt. rend. **89**, 360.
2) Ch. News **40**, 257; Amer. Ch. J. **1**, 244.
3) Am. J. Sc. **49**, 145.
4) Z. anal. Ch. **9**, 487.
5) Berl. Ber. **12**, 1836.
6) Ch. Soc. J. Aug. 1879, 524.
7) Bull. soc. chim. **31**, 195.

$2SnCl^4 + 21H^2O$ und $Y^2Cl^6 \cdot 2SnCl^4 + 16H^2O$. Vf. erwähnt weiter, dass es ihm nicht gelungen sei, *Terbinerde* frei von *Yttererde* zu erhalten, sowie dass die Absorptionsspectren von Lösungen des *Didymoxyds* aus Cerit, Gadolinit und Orthit keinen Unterschied zeigten.

Zirkonium. *Zirkoniumhydroxyd* (bei 100° $ZnO(OH)^2$ zieht nach S. R. Paykull[1]) Kohlensäure aus der Luft an. Das Sulfat bildet verschiedene basische Salze und mit Kaliumsulfat mehrere basische Doppelsalze. Auch Oxalatdoppelsalze wurden erhalten.

Ueber *gewisse Fälle der Isomorphie* bei *Zirkon*, *Niob*, *Titan*, *Uran und Silicium* berichtet H. Baker[2]).

Titan. Thorium. Einige *Titanate* von Smaland wurden von C. W. Blomstrand[3]) untersucht und über die bei derartigen Untersuchungen anzuwendenden Methoden berichtet. Auch die Frage, ob *Thorerde* eine Säure sei wird berührt.

Titanomorphit, $CaO \cdot 2TiO^2$. A. v. Lasaulx[4]).

Pseudobrookit[5]), 52,7 Proc. TiO^2, 42,3 Fe^2O^3. Aranyer Berg in Siebenbürgen. *Szabóith* ebendaher. $11Fe^2Si^3O^9 + 2CuSiO^3$.

Titanolivin, Analyse v. A. Damour[6]).

Platin. Zur *Reduction des Platins aus Rückständen* trägt man nach E. Duvillier[7]) 100 gr. Kaliumplatinchlorid portionenweise in eine kochende Lösung von 50 gr. ameisensaurem Natrium und 50 CC Natronlauge v. 30° B. in 1 Liter H^2O ein. Nach viertelstündigem Kochen wird das Metallpulver mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen.

Ueber die *Reindarstellung* des *Platin's* und *Iridium's* und die Fabrikation des *Iridium-Platins* lieferte George Matthey[8]) speciellere Mittheilung, auf welche verwiesen werden muss, und unterschied die Metalle der Platingruppe einestheils nach dem specif. Gew. (Os, Jr, Pt haben 22,43; 22,39; 21,46 — Ru, Rh, Pd haben 11,40; 11,36; 11,0 spec. Gew.) theils nach der Flüchtigkeit ihrer Verbindungen. (Jr, Os und Ru geben leichter flüchtige Oxyde.)

L. L. de Koninck[9]) bestimmte die beim *Aufschliessen* mittelst Natrium-Kaliumcarbonat *aufgelöste Platinmenge* aus dem Tiegel. Bei ¼stündigem starken Glühen betrug dessen Verlust 0,0038 gr.

---

1) Berl. Ber. **12**, 1719.
2) Ch. Soc. J. Nov. 1879, 760.
3) Berl. Ber. **12**, 1721.
4) Groth Z. **4**, 162.
5) Groth Z. **3**, 306.
6) Groth Z. **4**, 96.
7) Z. anal. Ch. **18**, 461.
8) R. Soc. Proc. **28**, 463.
9) Z. anal. Ch. **18**, 569.

Verbesserte *Methode der Analyse von Platinlegirungen* (Nelson W. Perry[1])).

Platinchlorid ist nach Gintl[2]) oft *goldhaltig* (mehr als 3 Proc.), was die Analysen verdirbt. Zur Entfernung wird das Gold aus der Lösung mit Aether ausgeschüttelt.

Platinbase. E. Drechsel[3]) stellte, einer vorläufigen Mittheilung zufolge, electrolytische Versuche an mit einem durch die Wirkung eines Commutators fortwährend seine Richtung ändernden electrischen Strome. Durch Electrolyse einer *Ammoniumcarbonatlösung* bei Anwendung von Platinelectroden erhielt Vf. ein in weissen Nadeln krystallisirendes Salz einer *Platinbase*, deren Lösung mit Salpetersäure einen himmelblauen Niederschlag liefert. Bei langsamem Stromwechsel wurde ein Salz einer anderen Platinbase erhalten. Auch die Electrolyse einer mit Traubenzucker versetzten Natriumphosphatlösung ergab ein platinhaltiges Product.

Blomstrand[4]) machte über die früher von Jörgensen beschriebenen *Platinsilbersalze* und die Norton'sche *Chlorosäure des Platins* einige theoretische Bemerkungen.

Krystallographische Beschreibung von *Doppelt-Platonitriten* (Haldor Topsoë[5])).

Platin- und *Iridiumkrystalle* aus dem Ural. P. v. Jeréméjew[6]).

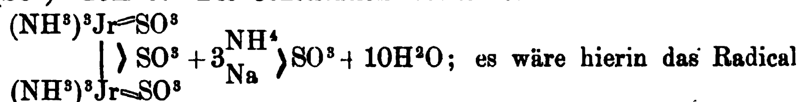
Uralium nannte Antony Guyard[7]) eine neues Platinmetall, welches er aus dem Platin des Handels abgeschieden hat. Russisches Platin ergab etwa 1 Gramm pro Kilo. Die Abscheidung erfordert viele Mühe und wurde durch wiederholte Durcharbeitung von 11 verschiedenen Prozessen ausgeführt. Das geschmolzene Metall besitzt bei 15° das specif. Gewicht 20,25; statt der theoretischen Berechnung zufolge 20,34; das Atomgewicht aus dem Kalium-Uraliumchlorid bestimmt, wurde zu 187,25 und 187,50 gefunden, statt theoretisch 187. Die chemischen Eigenschaften des Uraliums gleichen in hohem Grade dem Platin, sodass Vf. wie er sagt, das Metall eher errathen als entdeckt habe. Beim Schmelzen von Platinchlorid mit Cyankalium war Platin reducirt worden, während die Schmelze eine gelbscharlachrothe Farbe annahm. Durch diese Beobachtung veranlasst, wurde das Uralium gefunden. Die ange-

1) Ch. News **39,** 89.
2) Pharm. Z. Russl. **18,** 660. Ch. Ztg. 1879.
3) J. pr. Ch. **20,** 378.
4) Berl. Ber. **12,** 1729.
5) Berl. Ber. **12,** 1730.
6) Groth Z. **3,** 436.
7) Monit. scient. **9,** 795. Bull. soc. chim. **32,** 3.

gebene Reaction ist auch die einzige, welche das Metall vom Platin charakteristisch unterscheidet, und auf sie gründet sich auch die Trennung der Metalle, indem durch wiederholtes Schmelzen der Chlorüre mit Cyankalium nur Platin reducirt und ausgeschieden wird.

Iridium. Die *specifische Wärme* des *Iridiums* und *Platins* wächst regelmässig mit der Temperatur. Für *Platin* wird sie berechnet nach J. Violle [1]) aus der Gleichung $C_0^t = 0,0317 + 0,000006t$, Für *Iridium* berechnet sich die *Schmelztemperatur* zu 1950°, *Gold* schmilzt bei 1035°, *Kupfer* bei 1054°, *Palladium* bei 1500°, *Platin* bei 1950°. Die *spec. Wärme des Golds* variirt kaum bis 600°, (0,0324), bei 900° ist sie 0,0345, bei 1020° 0,0352.

Iridiumbase. K. Birnbaum [2]) erhielt das Salz einer neuen Iridiumbase durch Einleiten von Ammoniak in die durch Kochen des Iridiumsesquisulfit-Natriumsulfits mit conc. Salzsäure entstehende rothe Flüssigkeit. Die durch Krystallisation gereinigten rhomboedrischen Krystalle besitzen die Zusammensetzung $Jr^2Na^3(NH^3)^9(SO^3)^6 \cdot 10H^2O$. Die Constitution würde sein:



$$\left.\begin{matrix}(NH^3)^3Jr{=}SO^3\\ |\\ (NH^3)^3Jr{=}SO^3\end{matrix}\right\rangle SO^3 + 3\left.\begin{matrix}NH^4\\ Na\end{matrix}\right\rangle SO^3 + 10H^2O;$$ es wäre hierin das Radical *Iridammonium* $(NH^3)^6Jr^2$ anzunehmen. Auch gelbliche und rothe Krystalle bildeten sich bei jener Reaction.

Palladium. Eine Ammoniakverbindung des noch unbekannten *Palladiumtrichlorids* von der Formel $PdCl^3 \cdot 2NH^3$ erhielt Sainte-Claire Deville [3]).

Ruthenium. *Laurit*, RuS^2, erhielten Sainte-Claire Deville und Debray [4]) beim Glühen eines Gemenges von Ruthenium mit Pyrit in regulären Octaedern.

Krystallisirtes Ruthenium wurde durch sehr starkes Glühen der Schwefelverbindung in kleinen Würfeln erhalten.

Platinsulfür, PtS, wurde auf eine der Darstellung des Laurits analoge Weise gewonnen. Es bildet Nadeln, welche in Königswasser völlig unlöslich sind. Gleichzeitig bildete sich bei jener Reaction eine *Eisen-Platinlegirung*, welche etwa 11 Proc. Eisen enthielt.

Vanadium. Auf die Oxydation von Eisenoxydulsalz durch *Vanadsäure* gründete Otto Lindemann [5]) eine *volumetrische Bestimmungsmethode der letzteren.*

1) Compt. rend. **89**, 702.
2) Berl. Ber. **12**, 1544.
3) J. Pharm. Ch. [4], **27**, 422. Arch. Pharm. [3], **14**, 475.
4) Compt. rend. **89**, 587.
5) Z. anal. Ch. **18**, 99.

Magnesiumvanadat. Erhitzt man Magnesia alba mit Wasser und *amorpher Vanadsäure*, und säuert das Filtrat mit Essigsäure an, so resultirt $3MgO \cdot 5V^2O^5 + 18H^2O$ in braunen oder rothen, dem triklinischen Systeme angehörigen Krystallen (R. Sugiura und H. Baker [1])).

Molybdän. *Molybdänsäure-Anhydrid* und überschüssiges *Phosphorchlorid* (3—4 Mol.) geben nach A. Piutti [2]) auf 170° erhitzt, schwarzgrüne Krystalle von der Formel $MoCl^5 \cdot POCl^3$. Löslich in CS^2. Gegen 170° siedet die Verbindung und zersetzt sich in $POCl^3$ und in sublimirendes *Molybdänpentachlorid*.

Wolfram. Die vorbereitende *Behandlung des Wolframerzes* für die *Analyse* besprach A. Stromeyer [3]).

Zur *Herstellung von Wolframstahl* ist nach F. Filsinger [4]) das aus wolframsaurem Natrium erhaltene Wolframmetall vortheilhafter als mit Salzsäure behandeltes Wolframerz. Die Reduction der aus dem Salz abgeschiedenen Säure wird bei anhaltender Weissgluth durch Kohle etc. bewirkt. Das geschlämmte dunkelgraue Product enthält 85 bis 90 Proc. Wolfram.

Zur Analyse der goldgelben Wolframbronce benutzen Jul. Philipp und P. Schwebel [5]) das Verhalten derselben gegen ammoniakalische Silberlösung; es scheidet sich metallisches Silber aus und Natriumwolframiat geht in Lösung. Das hierauf begründete analytische Verfahren lieferte Zahlen, welche mit der seither angenommenen Formel $Na^2WO^4 + WO^3$ nicht übereinstimmen, dagegen die Formel $NaWO^3$ ergeben.

Aus alkalischen Quecksilber- oder Kupferlösungen scheidet die Bronce Metall aus; in alkalischer Ferridcyankalium- oder Natriumhyposulfitlösung ist sie leicht löslich.

In einer die *Chloride und Oxydchloride des Wolframs* betreffenden Abhandlung corrigirte Hugo Schiff [6]) zunächst eine irrthümliche Auslegung seiner früheren Versuche von Seiten Teclu's und bemerkt dabei, dass er dargethan habe, die von Persoz, Bloch und Kremers als *Verbindungen* angesprochenen Producte seien nur *Gemenge.* Besondere Versuche über die Einwirkung von Phosphorchlorid auf Wolframsäure, bei welcher Reaction Teclu theilweise andere Resultate erhalten hatte als der Vf., ergaben, dass je nach

---

1) Ch. Soc. J. 1879, 713.

2) Gaz. ch. it. **9**, 538. Berl. Ber. **12**, 1926.

3) Berl. Ber. **12**, 270.

4) Dingl. pol. J. **231**, 474.

5) Berl. Ber. **12**, 2234.

6) Ann. Ch. **197**, 185. Gaz. ch. it. **9**, 277.

den Versuchsbedingungen entweder Wolframoxychloride und zwar vorherrschend Wolframoxytetrachlorid oder höhere Chloride, besonders Wolframhexachlorid gebildet wird. Durch Erhitzen von Wolframsäure mit in Schwefelkohlenstoff gelöstem Phosphorpentachlorid während längerer Zeit (gegen 14 Tage) bis gegen 90° in zugeschmolzenen Röhren, erhielt Vf. ein Gemenge von Oxychloriden mit viel Hexachlorid und etwas Wolframpentachlorid; ausserdem entstand ein wenig Chlorschwefel. Die Oxychloride unterliegen also bei höherer Temperatur und höherem Druck einer weiteren Einwirkung des PCl^5 und gehen in *Hexachlorid* über, welches theilweise zerfällt in Chlor und *Pentachlorid.* Hierdurch erklären sich Teclu's Resultate.

Wolframiate. J. Lefort [1]) erhielt durch Vermischen der Lösungen von Natriumtriwolframiat mit essigsauren Salzen und Eingiessen der Flüssigkeit in Alkohol eine ganze Reihe von Salzen der Triwolframsäure. Mit Quecksilberacetat wurde ein Pentawolframiat erhalten; bei Sesquioxyden werden Bi-, Tri- und Tetrawolframiate unterschieden.

Aehnlich wie Borax bewirkt nach Klein [2]) auch *Natriumwolframiat* im Gemenge mit *Mannit* eine *Rechtsdrehung im Polarimeter.*

---

1) Compt. rend. 88, 798. Ann. chim. phys. [5], 17, 470.
2) Compt. rend. 89, 484.

ORGANISCHE CHEMIE.

ALLGEMEINES.

Auf E. Pflüger's [1]) ausführliche Beschreibung einer neuen Methode der **Elementaranalyse** stickstoffhaltiger organischer Körper; bei welchen Kohlenwasserstoff, Wasserstoff und Stickstoff in einer Probe bestimmt werden, muss verwiesen werden.

W. Hankó [2]) beschreibt einen Apparat zum Aufsammeln des Stickstoffs bei der Dumas-Simpson'schen Methode der Stickstoffbestimmung.

Um *Wasserstoff in Gemischen mit Sumpfgas* und Luft zu bestimmen, bedient sich W. Hempel [3]) des Palladiums unter Anwendung des von ihm [4]) beschriebenen Apparats. Bei gewöhnlicher Temperatur oder auch bei 100° verbrennt nur der Wasserstoff, während das Sumpfgas völlig unangegriffen bleibt.

Tschelzaff [5]) modificirt das von Champion und Pellet [6]) empfohlene Verfahren zu **Bestimmung des Stickstoffs** in Salpetersäureestern dahin, dass er das Eisenoxyd mittelst Zinnchlorür volumetrisch bestimmt.

Zur *Besimmung des Stickstoffs in Albumin* und ähnlichen Stoffen empfehlen S. W. Johnson und E. H. Jenkins [7]) das Varrentrapp-Will'sche Verfahren, wenden aber statt des gewöhnlichen Natronkalks eine Mischung von krystallisirter Soda mit gebranntem Kalk an, welche sie folgender Maassen bereiten: Gleiche Gewichtstheile gross krystallisirter Soda und weissen gebrannten Kalks werden getrennt zu gröblichem Pulver zerstossen, dann gut mit einander

1) Pflüger's Archiv 18, 117; Z. anal. Ch. 18, 296; C.Bl. 1879, 218.
2) Berl. Ber. 12, 451; Z. anal. Ch. 18, 479.
3) Berl. Ber. 12, 1006.
4) Berl. Ber. 12, 640.
5) Berl. Ber. 12, 1486.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 109.
7) Amer. Ch. J. 1, 77.

in einem eisernen Mörser, den sie nur zur Hälfte anfüllen, vermischt. Bald beginnt der Kalk sich mit dem Krystallwasser der Soda zu verbinden, die Masse erhitzt sich, schwillt auf und in kurzer Zeit ist das Ganze zu einem feinen Pulver zerfallen, welche dann tüchtig durcheinander gemischt wird. Nach dem Erkalten ist es zum Gebrauch fertig. Bei der Analyse wird mit dieser Mischung ebenso gearbeitet, wie mit dem gewöhnlichen Natronkalk. Auch H. Ritthausen [1]) äussert sich über die Stickstoffbestimmungen in Eiweissstoffen, kommt aber zum Schluss, dass die Varrentrapp-Will'sche Methode unbrauchbar sei, weil sie in vielen Fällen zu wenig Stickstoff liefere. Die Anwendung des im Wasserstoffstrom reducirten Kupfers als Vorlage bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung nach Dumas bedinge dann Fehlerquellen, wenn man dasselbe nicht längere Zeit im Kohlensäurestrom tüchtig durchglühe. Zu dem gleichen Resultat, wie H. R. bezüglich des Stickstoffs in Futterstoffen und Düngermaterialien kommt A. Rémont [2]), glaubt aber, dass bei Zusatz von Zucker (10mal so viel als zu analysirende Substanz) die Resultate genauer werden [3]). Auch S. W. Johnson und E. H. Jenkins empfahlen den Zuckerzusatz zu der Sodakalkmischung.

Eine Methode der *Analyse, Halogene oder Stickstoff enthaltender organischer Verbindungen* beschreibt Hugo Schiff [4]), welche in ihren Grundzügen in dem bereits 1857 erschienenen Buche von R. Piria »Lezioni di chimica organica« beschrieben ist. Hervorzuheben ist aus dieser Mittheilung, das H. Sch. die Halogene in organischen Verbindungen durch Erhitzen derselben mit einer Mischung von 1 Theil wasserfreiem Natriumcarbonat und 4—5 Theilen Kalk in Platintigeln und nachherige Verarbeitung des Rückstandes bestimmt. Auch flüchtige Substanzen können im Platintigel zerstört werden. Zu diesem Zweck wird ein kleiner Platintigel, in welchem sich die flüchtige Substanz im Röhrchen abgewogen befindet, in einem grösseren Platintigel umgestülpt und der Zwischenraum zwischen beiden Tigeln mit der obigen Mischung ausgefüllt. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wird in beiderseits offenen Röhren ausgeführt und bedient sich Schiff bei stickstoffhaltigen Verbindungen zur Reduction der Stickoxyde nicht vorgelegten Kupfers, sondern verbrennt ohne dieses, mischt aber

1) Z. anal. Ch. 18, 601.
2) Bull. soc. chim. 31, 242,
3) S. auch C. Makris (Jahresber. f. r. Ch. 1877, 136.)
4) Ann. Ch. 195, 293; Z. anal. Ch. 18, 480.

bei Verbrennung von Nitrokörpern der zu verbrennenden Substanz Kupferpulver zu, um von vorneherein die Bildung ven Stickoxyden zu verhindern. Die Anwendung von Kupferspiralen, welche im Wasserstoffstrom ausgeglüht worden, verwirft H. Sch. [1]).

P. Spica [2]) empfiehlt zur *Nachweisung von Stickstoff, Schwefel und Halogenen* in je einer Probe organischer Substanzen diese mit Natrium oder Kalium zu glühen und dann in dem Glührückstand Stickstoff als Cyanmetall, Schwefel und die Halogene in Verbindung mit Alkalimetall nach bekannten Methoden nachzuweisen.

Fr. Landolph [3]) beschreibt die *Analyse einiger fluor- und borhaltiger Verbindungen.*

In einer Abhandlung »über den *Nachweis organischer Substanzen in Wasser*« besprechen Ferd. Tiemann und C. Preusse [4]) die verschiedenen, seither vorgeschlagenen Methoden zur Nachweisung und Bestimmung organischer Substanzen in Wasser. Besonders hinzuweisen ist auf die Vergleichung der Wirkung einer Chamäleonlösung und einer alkalischen Silberlösung auf sehr verdünnte wässerige Lösungen (1:100000) von Weinsäure, Traubenzucker, Rohrzucker, Benzoësäure, Phenol, Chininsulfat, Dimethylaminchlorhydrat, Aethenyldiphenyldiamin, Anilinchlorhydrat, Asparagin, Harnstoff, Allantoïn, Leucin und Tyrosin, aus welcher hervorgeht, dass an alle diese Stoffe Kaliumpermanganat mehr Sauerstoff abgibt, als die alkalische Silberlösung, wenn auch durch ersteres Reagenz in keinem Falle eine vollständige Oxydation erreicht wird.

In einer sehr voluminösen Arbeit bespricht C. M. Tidy [5]) den gleichen Gegenstand, hauptsächlich solche Methoden, welche in England gebräuchlich sind, und zwar die Frankland'sche Methode, bestehend in der Verbrennung im Vacuum mit Kupferoxyd, des durch Abdampfen des Wassers mit schwefliger Säure erhaltenen Rückstandes und Messung des CO^2 und N-Gases; die Wanklyn'sche Methode, bestehend in der Destillation des Wassers mit einer stark alkalischen

1) Hiezu sei die Bemerkung erlaubt, dass ich im hiesigen Laboratorium bei Analyse von stickstoffhaltigen organischen Substanzen, speciell von Nitrokörpern nie mehr im Wasserstoffstrom ausgeglühte Spiralen von Kupferdrath vorlegen lasse, sondern Spiralen von Kupferblech, welche durch Aufrollen etwa 1 Ctm. breiter Streifen hergestellt werden. Die Streifen werden vor dem Gebrauch mit Salzsäure geputzt, dann mit destillirtem Wasser abgespült, und hierauf getrocknet. Die Oberfläche ist dann weitaus blank genug. W. Städel.

2) Gaz. ch. it. **9,** 574.

3) Berl. Ber. **12,** 1586.

4) Berl. Ber. **12,** 1906.

5) Ch. Soc. J. 1879, 46.

übermangansauren Kaliumlösung und colorimetrischer Bestimmung des resultirenden Ammoniaks, und drittens die einfache Titrirung mit überschüssiger übermangansaurer Kaliumlösung in Gegenwart von Schwefelsäure und Rücktitriren des Manganüberschusses mittelst Jodkalium und unterschwefligsaurem Kalium.

Tidy findet, dass letztere sehr einfache Methode Resultate liefert, die in fast allen Fällen mit den nach Frankland's Methode erhaltenen Resultaten vergleichbar sind, während er nicht im Stande war, nach der Wanklyn'schen Destillationsmethode übereinstimmende Resultate zu erhalten. Er verwirft darum letztere unbedingt. Dazu ist zu bemerken, dass nach der sehr weitläufigen Erfahrung von fast allen englischen Chemikern Wanklyn's Methode als eine sehr bequeme und zuverlässige anerkannt ist. Obgleich dieselbe keinen Schluss auf die Menge der totalen vorhandenen organischen Substanz gestattet, sondern nur auf die Qualität des Wassers, so verleitet sie jedoch niemals, besonders wenn die vermittelst derselben erhaltenen Resultate in Gemeinschaft mit anderen analytischen Resultaten betrachtet werden. Tidy führte Wanklyn's Methode ganz falsch aus, und seine Schlüsse sind daher durchaus nicht als endgültig zu betrachten.

Sehr kleine Mengen Kohlenstoff bestimmt man nach A. Dupré und H. W. Hake [1]) am genauesten durch Verbrennen der organischen Substanz im Sauerstoffstrom, Aufsaugen der gebildeten Kohlensäure in Barytwasser in einer Pettenkofer'schen Röhre, Filtration des kohlensauren Bariums in kohlensäurefreier Atmosphäre, Waschen mit, mit $BaCO^3$ gesättigtem Wasser und Verwandeln des Niederschlags in $BaSO^4$, welches sodann gewogen und bestimmt wird. 1 Theil Kohlenstoff liefert 19,4 Theile $BaSO^4$. Die Belegresultate sind sehr zufriedenstellend.

Vereinfacht kann die Methode, nach D und H, werden, indem man die Trübung, welche durch Einleiten der gebildeten Kohlensäure in Bleiessiglösung entsteht mit einer solchen von einer bekannten Kohlensäuremenge erzeugten vergleicht.

Diese Methoden sind anwendbar zur Bestimmung der in Trinkwassern enthaltenen sehr kleinen Mengen Kohlenstoffs. D. und H. verdampfen das Wasser in einer sehr dünnen silbernen Abdampfschale; diese wird zuletzt zusammengerollt und in das Verbrennungsrohr ganz eingeführt.

Beiträge zur Pflanzenchemie. In einer längeren Abhandlung

1) Ch. Soc. J. 1879, 159.

beschreibt H. Gutzeit[1]) die Resultate seiner Untersuchung der *unreifen Früchte von Heracleum giganteum hort., Heracleum Spondylium L.* und von *Pastinaca sativa L.* Durch Uebergiessen der Früchte mit Aether wurden sie extrahirt und so wässerige und ätherische Flüssigkeiten erhalten, die getrennt untersucht wurden. Die wässerige Lösung aus Heracleum giganteum hort. enthielt Aethyl- und Methylalkohol und hält H. G. somit den Beweis für erbracht, dass diese Alkohole fertig gebildet und unverbunden im Pflanzenreich vorkommen. In den ätherischen Auszügen der Früchte beider Heracleumarten konnte neben Aethylbutyrat noch das Vorhandensein von festen Paraffinen C^nH^{2n} nachgewiesen werden. Ausserdem wurde darin und im ätherischen Auszug der Früchte von Pastinaca sativa ausser Paraffinen noch ein neuer mit dem Namen *Heraclin* belegter Körper gefunden. Das *Heraclin* krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln, schmilzt bei 182°, färbt sich am Lichte allmählig gelb, ist geruchlos, geschmacklos, indifferent gegen Laccmus, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, schwer in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst mit goldgelber Farbe; aus der Lösung wird die Substanz durch Wasser anscheinend unverändert wieder gefällt. Die Analyse führte zur Formel $C^{32}H^{22}O^{10}$.

Unter den *Zersetzungsproducten der* **trockenen Destillation** der Rübenmelasse fand C. Vincent[2]) neben Methylalkohol eine Reihe von Nitrilen (s. diese).

In einer vorläufigen Notiz theilt A. Letellier[3]) mit, dass er durch Erhitzen von Aethylalkohol mit einer ammonikalischen Lösung von Kupferoxyd im Rohre auf 180° Essigsäure erhalten habe. In gleicher Weise scheinen andere Alkohole, Glycerin, ferner Benzol und Terpentinöl mit ammoniakalischer Kupferlösung Umsetzungen zu erleiden.

Durch *fractionirte Destillation* des bei der fabrikmässigen Darstellung von Aethylalkohol sich ergebenden »*Weinöls*« hat Ernst Hartwig[4]) eine grosse Anzahl von Körpern erhalten, mit deren Untersuchung er noch beschäftigt ist. Genauer charakterisirt hat er bis jetzt nur ein Keton $C^8H^{16}O$, sowie dessen Alkohol und Säure.

Adolphe Renard[5]) gibt eine umfassende Uebersicht seiner Versuche über die **Oxydation der Alkohole** bei der Electrolyse, in Gegenwart verschiedener Säuren, sowie über die Einwirkung des

1) Jen. Zeitschr. **13**, Suppl. 1.
2) Bull. soc. chim. **31**, 156. Berl. Ber. **12**, 673.
3) Compt. rend. **89**, 1105.
4) J. pr. Ch. **19**, 176.
5) Ann. chim. phys. [5], **17**, 289—337.

ozonisirten und des in Wasser gelösten Sauerstoffs auf dieselben. Ueber die einzelnen Ergebnisse wurde schon früher [1]) berichtet.

Synthese bei Gährungen. Im Anschluss an die Schilderung der Körper, welche bei Einwirkung von Aetzkali in höherer Temperatur auf milchsaures Salz entstehen bespricht F. Hoppe-Seyler [2]) die nahen Beziehungen der Prozesse, welche zur Bildung dieser Körper führen und denen der Bildung fetter Säuren und Alkohole durch Gährungen. Aus der ausführlichen Abhandlung heben wir folgende Sätze hervor: »Sowohl durch Fäulniss als durch Einwirkung von Aetzalkalien gehen gewisse Kohlehydrate ebenso Glycerin in Milchsäure über«. »Sowohl durch Fäulniss als durch Einwirkung von Aetzalkalien wird aus Milchsäure, also auch aus Kohlehydraten, eine Reihe fetter Säuren gebildet, die nach ihrem Verhalten als normale Säuren charakterisirt sind«. »Diese Säuren entstehen hierbei theilweise durch Synthese zahlreicher Reste der Milchsäure und es ist somit der Weg offen, aus Kohlehydrat oder Milchsäure fette Säuren von hohem Moleculargewicht, deren Kohlenstoffatomzahl durch 2 theilbar ist, entstehen zu lassen«. »Diese fetten Säuren entstehen stets neben H^2 und Ameisensäure, welche letztere durch weitere Einwirkung von Fäulniss oder Aetzkali in CO^2 und H^2 umgewandelt wird.« »Durch einen noch nicht sicher bestimmbaren Prozess entstehen bei der Fäulniss von Kohlehydrat, Glycerin, Milchsäure auch Alkohole von zum Theil höherer Anzahl von Kohlenstoffatome im Molecül als 3«. An experimentellen Daten dieser Abhandlung sind anzuführen die Constatirung der Bildung von *Buttersäure*, *Capronsäure* und *festen fetten Säuren* aus milchsaurem Kalk und Natronkalk beim schnellen Erhitzen, ferner der Nachweis der Entstehung von *Capronsäure* neben geringen Quantitäten von fetten Säuren niedriger Siedepunkte bei der Glycerinfäulniss (mit $CaCO^3$ und faulendem Fibrin) und die Bildung eines Gemisches von Alkoholen, in den der *Hexylalkohol* vorhanden war, bei diesem Prozesse.

Spaltpilzgährungen. In einer vierten und fünften Mittheilung bespricht Alb. Fitz [3]) die Gährungen folgender Verbindungen: *Erythrit* (lieferte Aethylalkohol, Normal-Buttersäure, viel Bernsteinsäure); *Glycerin; Mannit; Calciumcitrat* (lieferte Aethylalkohol, Essigsäure, Bernsteinsäure); *äpfelsaures Calcium* (Bernsteinsäuregährung; Propionsäuregährung und Buttersäuregährung); milch-

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 165; 1876, 147.

2) Z. phys. Ch. 3, 351.

3) Berl. Ber. **11**, 1890; **12**, 474; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1876, 146; 1877, 165; 1878, 119.

saures Calcium (Propionsäuregährung); glycerinsaures Calcium (lieferte Aethylalkohol, Essigsäure, wenig Ameisensäure, Spur kohlenstoffreicher Säure und Bernsteinsäure); weinsaures Calcium (lieferte Aethylalkohol, Bernsteinsäure und Spur Buttersäure); *Gelatin* und *Eiweiss*. Besonders hervorzuheben ist, dass Alb. Fitz die Entstehung von *Propionsäure* bei gewisser Gährung constatirt hat. Die Gährung des milchsauren und äpfelsauren Calciums ist als Darstellungsmethode der Propionsäure zu empfehlen.

Als **Bernadinit** bezeichnet J. M. Stillman[1]) ein neues, aus San Bernardino in Californien stammendes, fossiles Harz. Weisse, bis hellgelbliche Masse, leicht zerreiblich, amorph; spec. Gew. 1,166; erweicht unter 100°, wird aber bei 140° noch nicht ganz flüssig. Absoluter Alkohol löste in der Siedhitze ca. 86,6 % des Harzes. Die in Alkohol gelöste Substanz schmilzt bei 115—125°. An Kalilauge gibt das Harz ebenfalls einen Theil ab, der aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder gefällt wird. Die so erhaltene Substanz scheint aber auch eine Mischung zu sein; Schmp. 127—129°.

Steinkohle. Nach E. Guignet[2]) soll besser als Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform das Phenol die bituminösen Bestandtheile aus der Steinkohle beim Kochen ausziehen, und kann man durch feines Pulverisiren die Ausbeute an brauner, ausgezogener Materie bis auf 4% steigern. Behandelt man die Kohle mit Salpetersäure, so erhält man Eisenoxyd, Oxalsäure und Oxypikrinsäure in Lösung, während der gewaschene Rückstand noch mehr oder weniger der Nitrocellulose ähnliche Nitroprodukte enthält, die in den verschiedenen Lösungsmitteln unlöslich sind und sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzen. Ein Theil der Humussubstanzen ist in Alkalien löslich. E. Fremy[3]) hat Versuche über die Bildung der Steinkohle gemacht.

Untersuchungen amerikanischer und russischer **Petroleumsorten** (Kerosine) von J. Biel[4]) beziehen sich auf den Zusammenhang von spez. Gew. Siedepunkt, Entzündungstemperatur, Verpuffungstemperatur und Leuchtkraft.

Die *ungesättigten Kohlenwasserstoffe* im amerikanischen Petroleum sind von L. Prunier und R. David eingehend untersucht worden. In der ersten Mittheilung[5]) besprechen Verfasser das

1) Berl. Ber. **12**, 567; Sillim. amer. J. [3], **18**, 57.
2) Compt. rend. **88**, 590; Berl. Ber. **12**, 1209.
3) Compt. rend. **88**, 1048.
4) Dingl. pol. J. **232**, 353; Pharm. J. Russl. **18**, 162; 194.
5) Bull. soc. chim. **31**, 158; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1878, 123.

Petrocen und *Thallen*, geben dann in einer zweiten Mittheilung [1]) eine Uebersicht ihrer gesammten Untersuchungen, und theilen in einer weiteren Abhandlung eine ausführliche Beschreibung ihrer Versuche mit. Indem wir auf diese Mittheilungen verweisen, beschränken wir uns auf die Beschreibung eines neu aufgefundenen Körpers, welche in einer besonderen Notiz [2]) enthalten ist. Als die kohlenstoffreichsten Kohlenwasserstoffgemische mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt wurden, gelang es schliesslich eine körnige, krystallinische, grünliche Masse zu isoliren, welche in Schwefelkohlenstoff und in heissem Chloroform unter Hinterlassung eines geringen kohligen Rückstandes löslich war. Wird die Lösung zur Trockne verdampft, so bleibt eine zuckerige, rothbraune Masse zurück, welche 97,09 bis 97,29 % C und 2,71 bis 3,5 % H ergab. Aus dieser Masse wird durch chloroformhaltigen Alkohol ein wohl charakterisirter Kohlenwasserstoff extrahirt. Aus dieser Lösung scheidet er sich in seideglänzenden feinen Nadeln aus. In trocknem Zustand besitzt er lebhaften Perlmutterglanz. Aus seinem Pikrat abgeschieden, schmilzt er bei ca. 260°; er ist electrisch und zeigt sehr intensiv blaue Fluorescenz; nahezu unlöslich in Alkohol, Aether und heissem Chloroform, löst er sich in Benzol, Eisessig und Petroleum, leicht löslich ist er in Schwefelkohlenstoff. Er enthält 97,04 bis 97,23 % C und 3,07 bis 3,3 % H. Mit Pikrinsäure gibt er zwei Verbindungen, die eine schmilzt bei 185° und enthält 57,01 % Pikrinsäure, die andern bei 135° mit 38,46 % Pikrinsäure.

Ueber denselben Gegenstand machen S. P. Sadtler und H. G. Mc Carter [4]) Mittheilung. Sie fanden es praktischer, das Gemenge kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoffe in Pikrate zu verwandeln und diese aus Alkohol oder Benzol umzukrystallisiren. Sie erhielten so zwei Arten nadelförmiger, tiefrother Krystalle und braune Plättchen. Durch Aussuchen getrennt und nochmals bis zur Reinheit umkrystallisirt geben diese beiden Pikrate durch Ammoniak zerlegt zwei Kohlenwasserstoffe von den Schmpp. 280° und 178°, verschieden von allen bekannten Kohlenwasserstoffen. Der Kohlenwasserstoff, Schmp. 280° hat die Zusammensetzung entsprechend der Formel $C^{16}H^{14}$ und könnte *Dimethylanthracen* sein, ist aber verschieden von dem bekannten, von Wachendorff und Zincke beschriebenen Kohlenwasserstoff. Sein Chinon löst sich in Schwefelsäure mit dunkelpurpurrother Farbe, und wenn der nahezu schwarze

1) Bull. soc. chim. **31**, 293.
2) Ann. chim. phys. [5], **17**, 5.
3) Compt. rend. **88**, 386.
4) Amer. Ch. J. **1**, 30.

Rückstand der Chinondisulfosäure mit Kalihydrat geschmolzen wird, so entstehe eine gelbbraune Farbe, aus dessen Lösung durch Salzsäure das »Alizarin« als ein dunkelbrauner, flockiger Niederschlag gefällt wird. Chinon und Alizarin wurden analysirt und deuten die Resultate auf obige Formel des Kohlenwasserstoffs hin. Die Analyse des Chinons des bei 178° schmelzenden Kohlenwasserstoffs wies auf *Methylanthracen* hin.

In Groth's Zeitschrift für Krystallographie finden sich **Krystallbeschreibungen** folgender Körper:

Bd. 3. C. Haushofer: Dicyandiamid: monosymmetrisch. pag. 73.
Imidopropionitril: monosymmetrisch. pag. 74.
Orthonitrozimmtsäureäthylester: rhombisch. pag. 74.
Methyluraminplatinchlorid: monosymmetrisch. pag. 75.
Methyluramingoldchlorid: rhombisch. pag. 76.
Schleimsaures Natron: asymmetrisch. pag. 77.

Tanret u. Villiers [1]): Inosit: monosymmetrisch. pag. 105.

G. Friedländer (Schmp. 121—122°): Trinitrobenzol: rhombisch. pag. 168.
Trinitrotoluol (Schmp. 82°): rhombisch. pag. 169.
Trinitromesitylen (Schmp. 232°): asymmetrisch. pag. 169.
Pikramid (Schmp. 186°): monosymmetrisch. pag. 170.
Trinitranisol (Schmp. 60°): monosymmetrisch. pag. 173.
γ-Trinitrotoluol (Schmp. 104°): rhombisch. pag. 173.
Senfölessigsäure (Schmp. 125—126°): rhombisch. pag. 174.
Benzolsulfinsaures Diazobenzol: rhombisch. pag. 175.
Isodinitrodiphenylmethan (Schmp. 118°): monosymmetr. p. 175.
Sulfhydantoïn: rhombisch. pag. 176.
Isoïndol (Schmp. 194—195°): monosymmetrisch. pag. 177.
Anthrachinon (Schmp. 273°): rhombisch. pag. 177.
Fluorenalkohol: hexagonalholoëdrisch. pag. 178.
α-Brommesitylens. Barium: monosymmetrisch. pag. 178.
Chloracetylbenzol: rhombisch. pag. 179.

V. v. Zepharovich [2]): β-Bibrompropionsäure: α-Modification: monosymmetrisch. pag. 207. [3]).
β-Bibrompropionsäure: β-Modification: monosymmetr. p. 209 [3]).
Propions. Kupfer: monosymmetrisch. pag. 210 [3]).

P. Friedländer: Propions. Barium: rhombisch. pag. 211 [3]).
— Propions. Barium: rhombisch. pag. 211.

1) Compt. rend. 86, 486.
2) Wien. Ber. II. 77, Mai 1878.
3) S. auch Wien. Ber. 77, II. 609.

A. Fitz: Doppelsalz von propions. u. essigs. Barium [1]): monosymmetrisch. pag. 212.

A. Arzruni [2]): Salzs. α-Metaxylidin: monosymmetrisch. pag. 216.
Salzs. β-Metaxylidin: monosymmetrisch. pag. 216.

Th. Hjortdahl [3]): Salzs. Piperidin: rhombisch. pag. 299.
Piperidin-Goldchlorid: rhombisch. pag. 299.
Piperidin-Platinchlorid: monosymmetrisch. pag. 300.
Piperidin-Zinnchlorid: monosymmetrisch. pag. 300.
Oxals. Piperidin: rhombisch. pag. 301.
Salzs. Methylpiperidin: rhombisch. pag. 301.
Methylpiperidin-Goldchlorid: rhombisch. pag. 301.

Th. Hjortdahl [4]): Saures selens. Chinin, $C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot H^2SeO^4 \cdot 7H^2O$: rhombisch. pag. 302.
Saures schwefels. Chinin, $C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot H^2SO^4 \cdot 7H^2O$: rhombisch. pag. 303.

V. v. Zepharovich: Camphocarbonsäure: monosymmetrisch. p. 304.

C. Bodewig: Pseudocumolsulfosäure, $C^6H^2 \cdot \underset{1}{CH^3} \cdot \underset{6}{SO^3H} \cdot \underset{4}{CH^3} \cdot \underset{3}{CH^3} + 2H^2O$. Monosymmetrisch. p. 381.
Mesitylensulfonsäure, $C^6H^2 \cdot \underset{1}{CH^3} \cdot \underset{3}{CH^3} \cdot \underset{4}{SO^3H} \cdot \underset{5}{CH^3} + 2H^2O$, rhombisch. p. 381.
Cymolsulfonsäure, $C^6H^3 \cdot \underset{1}{C^3H^7} \cdot \underset{3}{SO^3H} \cdot \underset{4}{CH^3} + 3H^2O$. monosymmetrisch. p. 382.
α-Benzoylbenzoesäure, $C^6H^4 \cdot \underset{1}{(COOH)}\underset{4}{(CH^2C^6H^5)}$. Schmp. 194°. monosymmetrisch. p. 383.
β-Benzoylbenzoesäure, $C^6H^4\underset{1}{(COOH)}\underset{2}{(CH^2C^6H^5)}$. Schm. 128°. asymmetrisch. pag. 383.
Nitrometachlornitrobenzol, $C^6H^3\underset{1}{Cl} \cdot \underset{3}{NO^2} \cdot \underset{4}{NO^2}$.
α Modification [5]). Schmp. 36,3°. monosymmetrisch. p. 384.
β Modification. Schmp. 37,1°. monosymmetrisch. p. 385.
γ Modification. Schmp. 38,8°. rhombisch. pag. 385.
Chlordinitrobenzol, $C^6H^3\underset{1}{Cl}\underset{2}{NO^2}\underset{3}{NO^2} + C^6H^3\underset{1}{Cl}\underset{3}{NO^2}\underset{4}{NO^2}$. Schmp. 38,8°. monosymmetrisch p. 386.
Nitroorthochlornitrobenzol, $C^6H^3\underset{1}{Cl}\underset{2}{NO^2}\underset{3}{NO^2}$. Schmp. 73,5°—74°. monosymmetrisch. p. 386.

---

1) Berl. Ber. **11**, 1897.
2) Vgl. Schmitz Ann. Ch. **193**, 178.
3) Forhandl. i Videnskabs-Selsk i Kristiania 1878, Nr. 8.
4) Forhandl. i Videnskabs-Selsk i Kristiania 1878, Nr. 12.
5) Laubenheimer, Berl. Ber. **9**, 761.

Isohydrobenzoïn-Anhydrid. Schmp. 101—102°. monosymmetrisch. p. 387.

Hydrobenzoïn-Anhydrid. Schmp. 131—132°. monosymmetrisch. p. 387.

Paranitrotoluol. Schmp. 54°. rhombisch. p. 388.

Orthodinitrotoluol, $C^6H^3 \cdot \underset{1}{NO^2}\underset{2}{NO^2}\underset{4}{CH^3}$. monosymmetr. p. 389.

Phenylmonobrompropionsäure, $C^6H^5CH^2CHBrCOOH$. Schmp. 137,5°. monosymmetrisch. pag. 390.

Phenylbibrompropionsäure, $C^6H^5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$. Schmp. 196°. monosymmetrisch. pag. 391.

Phenylbibrompropionsäuremethyläther. Schmp. 117°. monosymmetrisch. pag. 392.

Phenylbibrompropionsäureäthyläther. Schmp. 69°. monosymmetrisch. pag. 392.

Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther. Schmp. 109°. monosymmetrisch. pag. 393.

Dibenzoylphenylglycerinsäuremethyläther. Schmp. 113,5°. monosymmetrisch. pag. 394.

Dibrombernsteinsäure-Diäthyläther. Schmp. 58°. rhombisch. pag. 394.

Dibrombernsteinsäure-Dimethyläther. Schmp. 61,5°—62°. monosymmetrisch. pag. 395.

Nitrochlorphenol, $C^6H^3\underset{1}{(OH)}\underset{2}{NO^2}\underset{4}{Cl}$. Schmp. 86°. monosymmetrisch. pag. 395.

Dinitrochlorphenol, $C^6H^2\underset{1}{OH} \cdot \underset{2}{NO^2} \cdot \underset{4}{Cl} \cdot \underset{6}{NO^2}$. Schmp. 80,5°. monosymmetrisch. pag. 396.

β-Dinitroparadichlorbenzol, $C^6H^2\underset{1}{Cl}\underset{2}{NO^2}\underset{3}{NO^2}\underset{4}{Cl}$. Schmp. 101 bis 102°. monosymmetrisch. pag. 397.

α-Dinitroparadichlorbenzol, $C^6H^2\underset{1}{Cl}\underset{2}{NO^2}\underset{4}{Cl}\underset{6}{NO^2}$. Schmp. 104°5 bis 105°. monosymmetrisch. pag. 397.

Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid) ($(C^6H^2\underset{1}{Cl}\underset{2\,4\,6}{(NO^2)^3}$. Schmp. 82°. monosymmetrisch. pag. 398.

Dinitrotetrabrombenzol, $C^6NO^2BrBrBrNO^2Br$. Schmp. 227 bis 228°. monosymmetrisch. pag. 398.

Nitrotribrombenzol $C^6H^2\underset{1}{NO^2}\underset{2\,4\,6}{Br^3}$. Schmp. 124°. monosymmetrisch. p. 399.

Tetrachlorbenzol 1.2.4.5. Schmp. 138°. monosymmetr. p. 400.

Benzolhexachlorid. Schmp. 157°. monosymmetrisch. p. 401.

Paranitranilin. Schmp. 146°. monosymmetrisch. p. 401.
β-Dinitronaphtalin. rhombisch. p. 402.
Naphtalin-Pikrinsäure. monosymmetrisch. p. 402.
Benzoylcyanid. Schmp. 32°5—34°. monosymmetrisch. p. 403.
Orthotolubenzaldehydin $C^7H^6(N=C^7H^6)^2$. Schmp. 188—191°. monosymmetrisch. p. 403.
Benzenylisodiphenylamidin. Schmp. 111,5°—112°. rhombisch. pag. 404.
Salzs. Benzenylisodiphenylamidin, monosymmetrisch. pag. 404.
Benzodiphenylamid. Schmp. 176°. rhombisch. pag. 405.
Aethenylisodiphenylamidin. Schmp. 62—63°. monosymmetrisch. pag. 406.
Benzodiphenylthiamid. Schmp. 149—151°. monosymmetr. p. 406.
Acetothiamid. Schmp. 107,5°—108,5°. monosymmetrisch. p. 407.
Base $C^{19}H^{18}N$ [1]). Schmp. 182—183°. monosymmetr. pag. 407.
Benzenyltolylsulfophenylamidin. Schmp. 145—146°. monosymmetrisch. pag. 408.
Benzolsulfomonochloranilid. Schmp. 118°. rhombisch. pag. 408.
Benzoylsulfophenylimidchlorid. Schmp. 79—80. asymmetrisch. pag. 409.
Triäthylbenzylammoniumperjodid $N(C^2H^5)^3C^7H^7J^3$, Schmp. 88°. monosymmetrisch. pag. 410.
Azoxybenzol. rhombisch. pag. 411.
Diphenylamin. monosymmetrisch. pag. 411.
Diphenyl. monosymmetrisch. pag. 411.
Cyanakrinyl. Schmp. 69°. monosymmetrisch. pag. 411.
Benzoesäureglycoläther. Schmp. 69°. rhombisch. pag. 412.
Dibrombrenztraubensäure. monosymmetrisch. pag. 413.
Diphensäure. Schmp. 226°. monosymmetrisch. pag. 413.
Jodwasserst. Benzimidothiäthyläther. monosymmetrisch. p. 415.

K. Haushofer: Paranitrohydrozimmtsäureäthylester. rhombisch. pag. 604.

Bd. 4. C. Bodewig: Benzoesäure. monosymmetrisch. pag. 62.
Benzoesäure-Phenyläther. Schmp. 71°. monosymmetr. p. 63.
Benzoesäure-Anhydrid. Schmp. 42°. rhombisch. pag. 63.
Hippursäure. Schmp. 187—189°. rhombisch. pag. 64.
Isatin. Schmp. 196—196°5. monosymmetrisch. pag. 65.
Metanitrobenzoesäure (α, β, γ) monosymmetrisch. pag. 58.
Metanitrobenzoesäureäthyläther. monosymmetrisch. pag. 61.

1) Bernthsen, Ann. Ch. 192, 1 ff.

Th. Hjortdahl[1]): Aetherschwefels. Zink. monoklin. pag. 84.
Aetherschwefels. Cadmium. monoklin. pag. 84.
Aetherschwefels. Kobalt. rhombisch. pag. 85.
Aetherschwefels. Kupfer. rhombisch. pag. 85.
Isobutylschwefels. Barium. monoklin. pag. 85.

Ferner Krystallbeschreibungen an den unten citirten Stellen:

K. Vrba[2]): Isodulcit. monosymmetrisch.

R. Panebianco[3]): Mononitrotribrombenzol: $C^6H^2\underset{1}{(NO^2)}\underset{2\,4\,6}{Br^3}$. monokl.
Dinitrotribrombenzol: $C^6H\underset{1\,2\,4}{(NO^2)^2}Br^3$. triklin.
Bromacetanilid: 1:4. monoklin.
Nitrotoluidin: $C^6H^3\underset{1}{(CH^3)}\underset{2}{(NO^2)}\underset{4}{(NH^2)}$. monoklin.
Nitrojodbenzol: 1:3. monoklin.
Nitrophenolsulfons. Kalium: $C^6H^3\underset{1}{(OH)}\underset{2}{(SO^3K)}\underset{4}{NO^2}$. monoklin.
Methylumbellsäure: $C^6H^3(OCH^3)(CH^2CH^2COOH)OH$. monoklin.
Acettoluid: 1:4. dimorph { monoklin. / rhombisch. }

N. S. Maskelyne[4]): Nitrosoterpene Tilden's.

Hjortdahl[5]): Stannalkylverbindungen.

FETTREIHE.

KOHLENWASSERSTOFFE UND ALKOHOLE.

ALLGEMEINES.

Ueber die Einwirkung von Wasser auf die **Haloidalkyle** hat G. Niederist[6]) eine ausführlichere Untersuchung begonnen, deren bisherige Ergebnisse schon früher[7]) besprochen wurden. Zu erwähnen ist, dass Amylenbromid (Siedep. 67—70°) ein Product ergab, das N. für das dem Valeraldehyd isomere Amylenoxyd zu halten geneigt ist.

Bei Versuchen über directe **Nitrirung von Fettkörpern** erhielt Lauterbach[8]) folgende Resultate: Aethylidenchlorid lieferte beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohre auf 100° ein stechend rie-

1) Forhandl. i Vidensk. Selsk. Christiania 1879.
2) Wien. Anz. 1879, 145.
3) Gaz. ch. it. 9, 354.
4) Phil. Mag. [5], 7, 129.
5) Compt. rend. 88, 584.
6) Wien. Ber. II, 78, 541.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 125; 1877, 131.
8) Berl. Ber. 12, 677.

chendes Oel, das wahrscheinlich Dinitrochloräthan ist. Aethylenchlorid, Isobuttersäure und Pentachloräthan wurden ebenso behandelt; Aethylenchlorid lieferte ein noch nicht näher identificirtes Oel, die beiden letztern blieben unverändert.

Ueber die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die **Kohlenwasserstoffe der Reihe C^nH^{2n}** haben Othmar und Franz Zeidler[1]) Versuche angestellt. Sie liessen Kaliumpermanganat in neutraler, alkalischer und saurer Lösung, sowie Chromsäure und Chromsäuregemisch auf die Kohlenwasserstoffe einwirken. Die verschiedenen Oxydationsmittel zeigten sich nur in quantitativer, nicht aber in qualitativer Richtung verschieden, und zwar wirkt Permanganat in alkalischer Lösung am energischsten. Alle untersuchten Olefine wurden am Orte der doppelten Bindung angegriffen; häufig gehen noch secundäre Reactionen vor sich, die die ersten Producte weiter zerlegen. Von den untersuchten Kohlenwasserstoffen lieferte Aethylen neben CO^2 und Ameisensäure vorwiegend Oxalsäure und Essigsäure. Propylen ergab als Hauptproducte Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäure; Isobutylen lieferte Essigsäure, Oxalsäure, Kohlensäure, Aceton und Ameisensäure; ein bei 35—37° siedendes Amylen ergab Oxalsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure und Buttersäure, wonach sich seine Constitution als die eines Propyläthylens, $CH^3-CH^2-CH^2-CH=CH^2$, ergibt.

Ueber die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus **tertiären Alkoholen** durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure (A. Saytzeff[2]) wurde bereits berichtet[3]).

Die Erscheinungen, welche bei der **Destillation der Alkohole** beobachtet werden, sind von Is. Pierre und Ed. Puchot[4]) beschrieben worden. Die ersten Destillationsproducte stellen grasgrün- bis gelblich gefärbte Flüssigkeiten dar, welche die Haut braun färben wie Jod und pfefferartig schmecken. Die Destillationsrückstände enthalten ölartige Körper, leichter als Wasser und theerige Producte. Durch Destillation von Alkohol und Aldehyd mit etwas Alkali lassen sich diese Substanzen herstellen.

KOHLENWASSERSTOFFE C^nH^{2n+2}.

Beinahe sämmtliche im Handel vorkommende **Paraffine** sind nach E. Lippmann und J. Hawliczek[5]) sauerstoffhaltig. Dieser

1) Ann. Ch. **197**, 243; Wien. Ber. II, **78**, 452.
2) Bull. soc. chim. **31**, 72.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 159.
4) Compt. rend. **88**, 787.
5) Berl. Ber. **12**, 69.

Sauerstoffgehalt kann durch Erhitzen des Paraffins mit Natrium im zugeschmolzenen Rohre auf 250° entfernt werden. Wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol liefert das Product rein.

Die *normalen Paraffine* des Steinöls geben bekanntlich Monochloride, aus denen durch Abspaltung von Chlorwasserstoff ein Gemisch von Olefinen erhalten wird, von denen ein Theil sich leicht, schon in der Kälte, mit Salzsäure verbindet, während der andere sich erst beim Erhitzen damit vereinigt. Die Constitution der letztern ist nach Morgan [1]) $CH^2=CH(C^nH^{2n+1})$, die Constitution der anderen ist noch unbekannt. Um zu ermitteln, ob dieselben von normalen Paraffinen abstammen, oder ob die von ihm [2]) früher vorgeschlagene Erklärung ausreiche, versuchte Carl Schorlemmer [3]), das dritte mögliche Monochlorid des normalen Hexans (aus Mannit) darzustellen, für das die Formel $CH^3-CH^2-CH^2-CHCl-CH^2-CH^3$ angenommen wurde. Dieses musste ein Hexylen $CH^3-CH^2-CH=CH-CH^2-CH^3$ liefern, welches möglicherweise mit Salzsäure sich in der Kälte verbinden konnte, während die beiden andern Hexylene aus Hexanmonochlorid dies nicht thun. Lieferte daher normales Hexan ein in der Kälte mit Salzsäure verbindbares Hexylen, so konnte dies nur Diäthyläthylen sein. Aber obgleich das erhaltene Product sich leicht mit Salzsäure verband und bei 124—125° constant siedete, erwies es sich doch als keine einheitliche Verbindung und konnte somit keinen Aufschluss über die gestellte Frage geben. Sch. glaubt, dass die normalen Paraffine überhaupt möglicherweise keine einheitlichen Verbindungen sind, vielmehr »ein unentwirrbares Gemisch von isomeren und homologen Paraffinen« darstellen.

Ueber die *Einführung von Brom und Chlor in Alkyl-Jodüre und -Bromüre* durch die entsprechenden Quecksilberverbindungen machen J. de Montgolfier und E. Giraud [4]) einige Mittheilungen. Durch Erhitzen von Aethyl-, Isopropyl- und andern Alkyljodüren der Fettreihe mit Quecksilberbromür im Rohre auf 180° erhält man leicht die entsprechenden Alkylbromüre. Dieses Verfahren führt aber beim Jodallyl nicht zum Ziele; man erhält bei 220—230°, unter Verkohlung der Masse, neben Bromwasserstoff namentlich Propan und zwar in grosser Reinheit. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung: $2C^3H^5J + Hg^2Br^2 = Hg^2J^2 + C^3 + C^3H^8 + 2HBr$. Aethylenbromür liefert beim Erhitzen mit Quecksilberchlorür auf 200—205° Aethylenchlorür, wie dies

1) Ann. Ch. **177**, 304.
2) Ann. Ch. **177**, 311.
3) Ann. Ch. **199**, 139. R. Soc. Proc. **29**, 364.
4) Compt. rend. **88**, 653.

schon Friedel und Silva fanden; bei genauer Einhaltung einer Temperatur von 175—180° erhielten die Verff. aber Aethylenchlorobromid, charakterisirt durch den Siedp. 105—107° und das spec. Gew. 1,705 bei 11°. Alkoholisches Kali liefert damit Bromkalium und Vinylchlorid.

Jodoform löst sich nach Vulpius [1]) weit leichter in Aether, als dies meist angegeben wird; bei Zimmertemperatur vermögen 6 Thle Aether 1 Thl. Jodoform zu lösen; absoluter Alkohol löst 4 Procente. Oel vermag bei Wasserbadwärme nahezu 20 Proc. aufzunehmen, von denen jedoch beim Erkalten nur 2 Proc. gelöst bleiben.

Ueber die Bestimmung der Dichte und des Ausdehnungscoëfficienten des **flüssigen Methylchlorids** durch Camille Vincent und Delachanal [2]) wurde schon früher [3]) berichtet.

Die sog. Millon'sche *Base*, $Hg^4O^3N^2H^4 + 2H^2O$, bildet beim Zusammenbringen mit Jodäthyl bei 100° eine Doppelverbindung, das Teträthylammoniumjodid-Quecksilberjodid, $2(C^2H^5)^4NJ + 3HgJ^2$, die bei 153—154° schmilzt. Bromäthyl liefert, wenn auch etwas langsamer, das entsprechende Doppelbromid, das bei 147—150° schmilzt. Bei der Einwirkung von **Chloroform** entsteht neben einem gasförmigen, nicht näher untersuchten Körper, Ammoniak, Quecksilbercyanid, sowie das Chlorid und das Formiat der Base (H. Gerresheim [4]).

Nachweis von **Alkohol** in Chloroform s. unt. Aethylalkohol.

W. Städel [5]) gibt eine Zusammenstellung seiner Versuche und der von J. Denzel auf seine Anregung ausgeführten über die *Halogensubstitutionsprodukte des Aethans*. Dieselben wurden unternommen um festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen bei Einführung eines Halogenatoms an Stelle von Wasserstoff in den Substitutionsprodukten des Aethans mehrere isomere Verbindungen gleichzeitig entstehen oder nicht. Die einzelnen Versuche wurden schon früher [6]) mitgetheilt; die Resultate werden dahin zusammengefasst, dass in den meisten Fällen bei Einführung von Halogenatomen an Stelle von Wasserstoff in halogensubstituirte Aethane das Halogenatom an das schon mit Halogen verbundene Kohlenstoffatom tritt, wenn dieses nur ein Atom desselben enthält; sind

1) Arch. Pharm. [3], **14**, 242.
2) Bull. soc. chim. **31**, 11; Ann. chim. phys. [5], **16**, 427.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 127.
4) Berl. Ber. **12**, 666.
5) Ann. Ch. **195**, 180, 205, 210.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 128.

zwei Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gebunden, so kann die Substitution an dem letztern oder an dem noch nicht mit Halogen verbundenen Kohlenstoff stattfinden.

Für die Chlorbrom- und Bromsubstitutionsproducte des Aethans und Aethylens schlägt J. Denzel[1]) eine Nomenclatur vor, die bestimmt ist, die durch Bezeichnung einer und derselben Verbindung mit verschiedenen Namen bisher herrschende Verwirrung zu vermeiden. Die Verbindungen tragen den Namen desjenigen Kohlenwasserstoffs, dessen Charakter sie zeigen; die Isomeren werden durch die Buchstaben α, β, γ, δ u. s. w. bezeichnet. Diejenigen Substitutionsproducte werden mit α bezeichnet, bei welchen die eingetretenen Atome oder Gruppen möglichst von einem und demselben Kohlenstoffatome gebunden werden, z. B. α-Chlorbromätham: CH^3_CHClBr. Existirt nur noch eine zweite Modification, so ergibt sich β von selbst: β-Chlorbromäthan = CH^2Br_CH^2Cl. Bei mehreren möglichen Modificationen aber wechseln die Bezeichnungen und treten neue hinzu, bezüglich welcher wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

Weitere Halogensubstitutionsproducte des Aethans wurden von J. Denzel[2]) dargestellt, in Fortsetzung der von Städel und ihm früher[3]) veröffentlichten Versuche: *Chlorpentabromäthan*, C^2ClBr^5, schmilzt bei 170° unter lebhafter Zersetzung, die schon bei 130° beginnt. *α-Dichlortetrabromäthan*, CBr^3_$CBrCl^2$; schöne farblose Krystalle, die bei 180° unter Zersetzung schmelzen. *Tetrabromäthan* aus β-Tribromäthan (Bromvinylbromid) und Brom, siedet bei 195—197° unter 300^{mm} Druck, ohne merkliche Zersetzung. Dasselbe scheint das unsymmetrische CH^2Br_CBr^3 von Lennox zu sein, das sich von dem symmetrischen Acetylentetrabromid (Siedp. 137—137,2° bei etwa 36^{mm}) durch seinen Siedepunkt unterscheidet. *Pentabromäthan*, C^2HBr^5, farblose, bei 54° schmelzende Krystalle; bei 300^{mm} und etwa 210° siedet es unter Zersetzung. *Hexabromäthan*, C^2Br^6, neben den beiden vorigen entstehend. *Unsymmetrisches Tribromäthan* konnte nicht erhalten werden.

Ueber *Tetrabromäthane* hat R. Anschütz[4]) Untersuchungen veröffentlicht. Er führte das Acetylentetrabromid nach dem von Sabanejeff[5]) angegebenen Verfahren durch Zink in das Bibromid (Bibromäthylen) über und erhielt durch Einwirkung von Brom

1) Ann. Ch. 195, 210.
2) Berl. Ber. 12, 2207.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 128.
4) Berl. Ber. 12, 2073.
5) Berl. Ber. 9, 1441.

daraus ein Tetrabromäthan, identisch mit dem als Ausgangspunkt dienenden Acetylentetrabromid. Dem bei 110—111° siedenden Bibromäthylen kommt somit die Formel des symmetrischen Bibromids CHBr_CHBr zu. Es besitzt keine Neigung sich zu polymerisiren, geht jedoch unter Aufnahme von Sauerstoff in eine Acetylverbindung über. Das von Demole [1]) bei seiner Untersuchung über die directe Oxydation benützte Dibromäthylen, Siedep. 87—95°, ist nach R. A. mithin unsymmetrisch, wodurch die Demole'sche Erklärung des Oxydationsvorganges eine ganz andere werden muss (s. unt. Dibromäthylen). A. macht darauf aufmerksam, dass es eine Eigenschaft nur der unsymmetrischen, hierhergehörigen Verbindungen zu sein scheint, Polymerisationsphänomene zu zeigen.

Bleiteträthyl wird, nach E. Frankland [2]) und A. Lawrence [3]) am leichtesten erhalten durch die Einwirkung von Bleichlorid auf Zinkäthyl, wobei zuerst die Diäthylverbindung resultirt, welche sich dann, unter Abscheiden von Pb zersetzt, analog dem Verhalten des Zinndiäthyls [4]). Das Product wird mit Wasserdampf destillirt und leicht rein erhalten. Es absorbirt SO^2gas und bildet zuerst ein gelbgrünes dickes Oel, endlich eine weisse, amorphe Masse, bestehend aus Schwefel schwefligsaurem Blei, *Diäthylsulfon* $SO^2(C^2H^5)^2$. Schmp. 70°; bei 100° prächtig sublimirend, löslich in Wasser; und *äthylsulfinsaurem* Blei NH^3, CO^2,CO, CN, N^2O^2, O und SH^2 sind ohne Einwirkung auf Bleiteträthyl.

Stannteträthyl. E. Frankland und A. Lawrence [5]). Bei der Einwirkung von Zink auf Stanndiäthylchlorid resultirt, wie bekannt, Stanndiäthyl, aber nur in geringer Menge. E. F. und A. L. versuchten daher die Diäthylverbindung mittelst Zinkäthyl und trocknem Zinnchlorür darzustellen. Die erwartete Reation trat aber nicht ein, sondern, unter Abscheidung von metallischem Zinn resultirte Zinnteträthyl in grosser Menge: $2SnCl^2 + 4Zn(C^2H^5)^2 = Sn + Sn(C^2H^5)^4 + 4ZnC^2H^5Cl$.

Geschmolzenes Zinnchlorür wird zu in einer Retorte befindlichem Zinkäthyl gefügt, mit Abkühlung wenn nöthig, die Masse wird im Oelbade destillirt, das etwas Zinkäthyl enthaltende Destillat mit Wasser geschüttelt und das schwere ölige Zinnäthylat getrennt. Dasselbe ist ohne Wirkung auf Aluminium, Natrium und Magnesium bei Temperaturen unter 180°. Es wirkt schwach auf Benz-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 143.
2) Ch. Soc. J. 1879, 224.
3) Ch. Soc. J. 1879, 244.
4) Ch. Soc. J. 1879, 130.
5) Ch. Soc. 1879, 1, 130.

aldehyd, nicht aber auf Aceton oder oxalsauren Aethyläther bei 180°, ebenfalls nicht auf Ammoniak, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Cyan, Stickoxyd, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff, absorbirt, aber langsam schwefligsaures Gas, unter Bildung von Aethylsulfon und Aethoxyzinnverbindungen. Bei der Absorption nimmt das Zinnäthyl zuerst eine hell nachher dunkelgelbe Farbe und Syrupconsistenz an, nach einigen Wochen scheiden sich nadelige Krystalle ab und eine nicht krystallisirbare Flüssigkeit bleibt zurück. Letztere ist in Aether löslich, die Krystalle nicht. Diese entsprachen der Formel $SO^2[Sn(C^2H^5)^3O]^2$ und sind demnach *schwefelsaures Sesquistannäthyl,* schon von Cahours und Buckton beschrieben, während der öligen Flüssigkeit die Formel $SO^2C^2H^5[Sn(C^2H^5)^3O]$ zukam und diese ist daher *Stanntriäthyläthylsulfonat.*

Darstellung von Propan aus Allyljodür und Quecksilberbromür s. Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n+2} pag 119.

Ueber die Umwandlung des normalen *Propylbromids* in Isopropylbromid durch Bromaluminium machen Aug. Kekulé und Hugo Schrötter [1]) interessante Mittheilungen. Gustavson [2]) hatte gefunden, dass Normalpropylbromid und Isopropylbromid beim Einwirken auf Benzol in Gegenwart von Bromaluminium das nämliche Propylbenzol lieferten. Verff. erhielten nun durch Erhitzen von Normalpropylbromid (Siedp. 71°) mit krystallisirtem Aluminiumbromid nahezu ohne Verlust Isopropylbromid vom Siedep. 60—63°. Das mittelst Bromaluminium dargestellte Cumol enthält daher Isopropyl, während andererseits das Auftreten von Isopropylbromid beim Behandeln von Cymol mit Br und Al^2Br^6, wie es von Gustavson [3]) beobachtet wurde, seine natürliche Erklärung findet.

Durch Einwirkung von Zinn oder einer 5—6 % Natrium enthaltenden Zinnlegirung auf Propyljodür hatte A. Cahours [4]) einen Körper erhalten, den er für ein *Sesquizinnpropyl* hielt. Nach erneuter Untersuchung [5]) fand er, dass diese Verbindung ein Gemenge von Zinnpropyldijodür und Zinntripropyljodür war. Letzteres erhielt er durch Anwendung einer 10 %igen Natriumzinnlegirung auf Propyljodür und Ausziehen der Masse mit Aether fast rein als eine bei 262—264° siedende Flüssigkeit. Durch Einwirkung von Kali erhält man daraus ein in schönen Prismen krystallisirendes Oxyd

1) Berl. Ber. 12, 2279.
2) Berl. Ber. 11, 1251.
3) Berl. Ber. 10, 1101.
4) Compt. rend. 76, 133, 748. Jahresber. f. r. Ch. 1873, 92.
5) Compt. rend. 88, 725.

von durchdringendem Geruch, das dem Trizinntriäthyl gleicht und wie dieses mit Essigsäure, Ameisensäure und Schwefelsäure schön krystallisirende Salze bildet. Salzsäure bildet ein Chlorür, das ein schweres, farbloses Oel von sehr angreifendem Geruche darstellt. Bei Anwendung einer natriumärmern Legirung resultiren die beiden oben genannten Jodüre gleichzeitig und lassen sich nicht völlig von einander trennen. Bei Anwendung von Zinnfolie erhält man das Zinndipropyldijodür. Dasselbe zersetzt sich wie Cahours und E. Demarçay [1]), später fanden beim Erhitzen auf 250° unter Entwicklung von Propylen und Propan und unter Abscheidung von SnJ^2. Eine entsprechende Zersetzung erleidet das Zinndiäthyl, indem Aethylen und Aethan entstehen. Das Zinndipropyldijodür, $Sn(C^3H^7)^2J^2$, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 270—273° siedet. Durch Behandlung mit Kali oder Ammoniak erhält man das Oxyd als weisse, unlösliche Masse, die sich in kochender Salzsäure löst und ein schön krystallisirendes Chlorür $Sn(C^3H^7)^2Cl^2$, bildet, das bei 80—81° schmilzt. Ebenso bilden viele Säuren mit dem Oxyde Verbindungen, die theilweise schön krystallisiren. Aus dem Zinntripropyljodür $Sn(C^3H^7)^3J$ erhält man durch Aetzkali eine flüchtige, in schönen Prismen krystallisirende Verbindung von ausgesprochen alkalischen Eigenschaften. Dieses Zinntripropylhydroxyd, $Sn(C^3H^7)^3OH$ beginnt bei 22° zu schmelzen, bei 30° ist es flüssig. Mit organischen und Mineral-Säuren gibt es gut krystallisirende Salze, verhält sich überhaupt analog den entsprechenden Aethylverbindungen. Noch viel leichter geht die Einwirkung von Zinn auf Isopropyljodür vor sich. Das Produkt, Zinndiisopropyldijodür, zersetzt sich theilweise bei 250—255° unter Abscheidung von SnJ^2 und Entwicklung von Propylen. Die unzersetzt übergegangene Flüssigkeit siedet bei 265—268°; sie bildet Verbindungen, die völlig analog denen der normalen Propylverbindung sind. Das in atlasglänzenden, schönen Nadeln krystallisirende Chlorid schmilzt bei 56,5—57,5°. Die durch Lösen in Flusssäure erhaltene Verbindung schmilzt bei 120—125°. Ersetzt man das Zinn durch eine 10 % Natrium enthaltende Legirung, so resultirt nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade eine fast farblose, bewegliche, bei 256—258° siedende Flüssigkeit, das Zinntriisopropyljodür, $Sn(C^3H^7)^3J$. Die 10%ige Natriumzinnlegirung liefert nach mehrstündigem Kochen mit Isobutyljodid am aufsteigenden Kühler das bei 284—286° siedende Zinntriisobutyljodür, $Sn(C^4H^9)^3J$; das daraus erhaltene Hydro-

1) Compt. rend. 88, 1112; 89, 68.

xyd destillirt bei 311—314°. Amyljodür wirkt noch schwächer auf Zinn ein; nach 25tägigem Erhitzen auf dem Wasserbade war etwa die Hälfte in Verbindung gegangen. Das Product schien ein Gemenge der beiden Jodüre zu sein; es zersetzte sich bei 305—315° unter Entwicklung von Amylen. Bei der Behandlung mit Ammoniak entstehen ein festes und ein flüssiges Hydroxyd, von denen letzteres ein festes, in langen Prismen anschiessendes, bei 80° schmelzendes Chlorür liefert. Bei der Destillation über Aetzkali entsteht das Hydroxyd als ölige, bei gewöhnlicher Temperatur nicht fest werdende Flüssigkeit. Die Verbindungen desselben gleichen denen des normalen Zinnpropyls völlig, nur zeigen erstere durchgehends eine grössere Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit. Schwieriger geht die Einwirkung des Zinns auf die höhern homologen Jodüre vor sich. So liefert Isobutyljodür nach 12tägigem Erhitzen nur etwa ⅓ in Verbindung mit Zinn. Das Zinndiisobutyldijodür, $Sn(C^4H^9)^2J^2$, siedet bei 290—295° unter partieller Zersetzung und Entwicklung von Butylen. Viel reichlicher wird die Ausbeute, wenn die Mischung im Oelbade auf 120—125° erhitzt wird. Das Chlorür erstarrt bei 5—6° zu seideglänzenden, asbestähnlichen Nadeln; es siedet bei 260—262°. Die Einwirkung des Amyljodürs auf das Natriumzinn beginnt unter sehr geringer Erwärmung und wird durch 8—10stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das Produkt, eine nahezu farblose, klare Flüssigkeit, siedet unter erheblicher Zersetzung bei 302—305°; es hat nur einen sehr schwach reizenden Geruch, seine Zusammensetzung ist $Sn(C^5H^{11})^3J$, mithin die eines Zinntriamyljodürs. Kalilauge liefert eine stark alkalische, farblose Flüssigkeit, das Zinntriamylhydroxyd, die bei 335—338° unter theilweiser Zersetzung siedet. Wie man sieht, nimmt die Beständigkeit dieser Zinnalkylverbindungen mit steigendem Kohlenstoffgehalte schnell ab, wie auch der für die niedern Glieder der Reihe SnR^3X charakteristische, äusserst stark reizende Geruch bei den Amylverbindungen dem eigenthümlichen Geruche dieser weichen muss.

Ueber das Vorkommen von **Heptan** im Terpentin von Pinus Sabiniana Dough. berichtet T. E. Thorpe[1]). Dieser Kohlenwasserstoff war zuerst von William Wenzell in San Francisco als Abieten beschrieben worden, ohne dass derselbe sich über seine Zusammensetzung bestimmt äusserte. Th. hat nun eine ausführlichere Untersuchung derselben vorgenommen und die Wenzell'-

1) Ann. Ch. 198, 364. Amer. Ch. J. 1, 155. Ch. Soc. J. 1879, 296.

schen Angaben ergänzt, namentlich aber äusserst sorgfältige Bestimmungen der physikalischen Eigenschaften ausgeführt. Der rohe Kohlenwasserstoff ist eine fast farblose, bewegliche Flüssigkeit, die stark orangeähnlich riecht und etwa bei 101° siedet. Durch Schütteln mit Schwefelsäure lässt sich dem Oele der Orangegeruch entziehen, wonach derselbe dem beigemengten Harze zuzukommen scheint. Der *reine Kohlenwasserstoff* siedet unter Normaldruck bei 98,43°, sein spec. Gewicht ist bei 0°, bezogen auf Wasser von 0° = 0,70057. Ueber die Ausdehnung durch Wärme ist eine ausführliche Tabelle ausgerechnet, die die Volumina von 5 zu 5° angibt; Vol. 1,00000 bei 0° beträgt bei 100° = 1,14390. Der Brechungsindex ist 1,3879, das spec. Brechungsvermögen 0,565; molecul. Brechungsenergie 56,4 (nach Landolt ber. 55,8). Eine 200 mm lange Schicht gab eine Drehung der Polarisationsebene von + 6′9″. Das spec. Volum ist 162,54, während sich nach Kopp 165 berechnet. Ueber die Bestimmung der Zähigkeit, der Oberflächenspannung und die daraus abgeleitete Berechnung des kritischen Punktes (281°) ist die Abhandlung nachzulesen. Ueber die Beziehung dieses Heptans zu dem aus Petroleum und aus der Azelainsäure erhaltenen sind noch Untersuchungen im Gange. Dieses Vorkommen von Heptan ist das erste bekannte Beispiel der Vertretung von Terpenen im Pflanzenreiche durch Paraffine.

Ueber **Octylderivate** hat E. Eichler [1]) in Erweiterung der Möslinger'schen [2]) Untersuchungen eine Arbeit veröffentlicht. Vom Octylalkohol ausgehend, stellte er durch Einwirkung von HJ das Octyljodid und aus diesem eine Reihe von Derivaten dar. *Quecksilberdioctyl* $Hg(C^8H^{17})^2$, aus dem Jodid und Natriumamalgam erhalten, ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,342 bei 17°; es löst sich in Alkohol, Aether und Benzol, nicht aber in Wasser; beim Erhitzen auf 200° zerfällt es in Dioctyl und Hg. Durch Einwirkung von Jod erhält man daraus Jodquecksilberoctyl, $HgC^8H^{17}J$, als seidenglänzenden weissen Niederschlag, löslich in heissem Alkohol. Quecksilberchlorid gibt mit Quecksilberdioctyl einen weissen Niederschlag von Chlorquecksilberoctyl, $HgC^8H^{17}Cl$. Durch Erwärmen mit Silberoxyd erhält man daraus das Quecksilberoctylhydroxyd, $HgC^8H^{17}OH$, in schönen, gelben Blättchen; die bei 75° schmelzen. Dasselbe löst sich in heissem Wasser schwer, dagegen ungemein leicht in Alkohol. Es verhält sich als starke

1) Inaug. Diss. Tübingen 1879. Berl. Ber. **12**, 1879.
2) Berl. Ber. **9**, 999.

Base, fällt Metallsalze und treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen aus. Versuche zur Darstellung von Zinkdioctyl durch Einwirkung von Zinkstaub auf Quecksilberdioctyl bei 180° waren erfolglos und lieferten neben Zersetzungsproducten nur ein nicht völlig reines Dioctyl. *Nitrooctan*, $C^8H^{17}NO^2$, wurde nach der V. Meyer'schen Methode als schwach betäubend riechende Flüssigkeit, zwischen 205 und 212° siedend, erhalten, gemengt mit etwa 10 % des bei 171—180° siedenden Salpetersäureoctylesters. Es lässt sich anscheinend nicht ohne Zersetzung destilliren; auf Zusatz von HNO^2 und KOH zeigt es die Rothfärbung der primären Nitroverbindungen (V. Meyer'sche Reaction). Durch Reduction wurde daraus das Octylamin, $C^8H^{17}NH^2$, erhalten. *Octylnitrolsäure* wurde durch Einleiten von salpetriger Säure in das unreine Nitrooctan, Versetzen mit KOH und H^2SO^4 und Extraction mit Aether als farbloser Syrup erhalten. *Salpetrigsäureoctylester*, $C^8H^{17}ONO$, erhalten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf den Octylalkohol unter Druck. Er siedet bei 175—177°, hat ein spec. Gew. von 0,862 bei 17° und ist in Aether und Alkohol löslich, nicht aber in Wasser. Erhitzen von Octyljodid mit Cyankalium lieferte das *Octylcyanid*, $C^8H^{17}CN$.

Diisobutylderivate, W. Carleton Williams [1]). Aus Bromisobutyl und Natrium gewonnenes Diisobutyl siedet zwischen 108 bis 108,3° bei 745 MM.Barometerstand, besitzt bei 0° ein specifisches Gewicht von 0,7091, bei 10° 0,7015, bei 20° 0,6931, ist ohne Wirkung auf den polarisirten Strahl. Chlorgas giebt zur Entstehung von Mono- und Dichloriden Veranlassung; diese lassen sich nicht von einander trennen, geben beim Erhitzen auf 200° mit Eisessig und essigsaurem Kalium Acetylderivate, welche in Alkohole überführt wurden. *Primärer Diisobutylalkohol* besitzt einen angenehmen orangenähnlichen Geruch, bleibt flüssig bei — 17°, siedet zwischen 179 und 180°, löst sich in Alkohol Aether und Chlorform, aber nur wenig in Wasser. Spec. Gew. bei 0° 0,841; bei 12° 0,833, bei 20° 0,828. *Secundärer Diisobutylalkohol* siedet bei 160—163°, und bleibt bei 17° flüssig. Spec. Gew. bei 15° 0,820. *Isocaprylsäure*, durch Oxydiren des primären Isoalkohols erhalten, ist eine ölige bei 218—220° siedende Flüssigkeit, löslich in Alcohol und in Aether, wenig in Wasser; besitzt einen unangenehmen verfaultem Käse ähnlichen Geruch, und bei 0° ein spec. Gew. von 0,926; bei 20° 0,911, bei 30° 0,903. Ausser schon früher beschriebenen

1) Ch. Soc. J. 1879, 1, 125.

(Chem. Soc. Journ. 1877, p. 543) Salzen wurden dargestellt das *Natrium*salz, als zerfliessliche gummiähnliche Masse, welche im Vacuum allmählig krystallinisch wird; das *Kalium*salz, als semikrystallinische zerfliessliche Masse, welche aus Silberlösungen weisses, schwerlösliches $C^8H^{15}AgO^2$ fällt, mit Quecksilberchlorid eine schwache Trübung, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen dicken weissen Niederschlag giebt, welcher in siedendem Wasser löslich, aber beim Erkalten sich wieder in Krystallform abscheidet. *Blei-* und *Mangan*salze bilden amorphe Niederschläge, *Kupfer*salze einen grünen, in Alcohol mit grüner Farbe löslichen. *Magnesiumisocaprglat* ist sehr leicht löslich, das *Zink*salz bildet eine weisse perlige Masse, das *Strontiumsalz* einen weissen leicht in Alcohol löslichen Niederschlag. Der *Aethylester* resultirt beim Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas, siedet bei 175°. Das *Keton,* welches beim Oxydiren des secundären Alcohols resultirt siedet bei 159—161°, und besitzt ein spec. Gewicht von 0,865 bei 14°.

EINSÄURIGE ALKOHOLE.

Die krystallisirten **Natriumalkoholate** sind nach O. Fröhlich [1]) zusammengesetzt aus 1 Mol. Natriumalkoholat und 2 Mol. Alkohol. Um sie alkoholfrei zu machen muss man das Methylat auf 170°, das Aethylat auf 200°, das Propylat auf 220° und das Amylat sogar auf 250° im Oelbad erhitzen.

Die zur **Diagnose der Alkohole** aus der Fettreihe von V. Meyer und Locher [2]) angegebene Reaction durch Destillation der Jodüre mit Silbernitrit u. s. w., hat H. Gutknecht [3]) auf die Grenzen ihrer Anwendbarkeit geprüft und dabei gefunden, dass die Rothfärbung bei den primären Alkoholen noch in der Octylreihe in aller Schärfe eintritt, bei den secundären Alkoholen dagegen die Blaufärbung in der Amylreihe schon schwach wird, in der Hexylreihe aber ganz ausbleibt.

Zur Darstellung von reinem **Methylalkohol** verfahren Ch. Bardy und L. Bordet [4]) folgendermassen: in einen Glaskolben, der gepulvertes, bei 130—140° getrocknetes, ameisensaures Natrium enthält gibt man unter Umschütteln aequivalente Mengen von Methylalkohol und wässriger Salzsäure und verbindet mit einem aufsteigen-

1) Jen. Zeitschr. **13**, Suppl.heft I 49 Anm.
2) Berl. Ber. **7**, 1510.
3) Berl. Ber. **12**, 622.
4) Ann. chim. phys [5] **16**, 565; Dingl. pol. J. **233**, 246. Bull. soc. chim. **31**, 531; sich auch Dingl. pol. J. **234**, 233.

den Kühler, dessen Wasser nicht erneuert wird und sodann mit einem zweiten Kühler, der möglichst kalt gehalten wird. Man erhitzt vorsichtig im Wasserbade, bis das Wasser im ersten Kühler etwa 45° erreicht hat, unterbricht dann die Destillation und schüttelt das Destillat mit etwas Natronlauge. Ein- oder zweimaliges Rectificiren aus dem Wasserbade liefert den Ameisensäuremethylester rein und wasserfrei. 2 Kilo Natriumformiat lieferten 1610 gr Ester von 32° Sdp. Die Verseifung geschieht durch eine aequivalente Menge einer Natronlauge von etwa 30° B. und geht so energisch vor sich, dass man für gute Kühlung Sorge tragen muss. Mehrmaliges Rectificiren über kohlensaures Kalium, metallisches Natrium und Phosphorsäureanhydrid liefert den Alkohol völlig rein und wasserfrei, während das ameisensaure Natrium des Rückstandes von neuem benützt werden kann.

Zur *Bestimmung des Methylalkohols* in dem käuflichen Holzgeist hatte Krell [1]) eine Methode angegeben, die auf der Ueberführung des Methylalkohols in Jodmethyl basirte. Ch. Bardy und L. Bordet [2]) haben dieses Verfahren sorgfältig geprüft und einen zweckmässigen Apparat für dessen Anwendung zusammengesetzt und abgebildet. Die Ueberführung in das Jodür geschieht mittelst Phosphorjodür und Jodwasserstoffsäure; bezüglich der practischen Ausführung sei auf die Abhandlung verwiesen. Um richtige Resultate zu erhalten sind an dem abgelesenen Volum des Jodids Correctionen anzubringen für den im Waschwasser gelösten Theil, sowie für eine gewisse, für jeden Apparat durch einen besondern Versuch zu ermittelnde Menge, die an den Wänden haften bleibt.

Die Gegenwart von Aceton lässt die Resultate meist zu hoch ausfallen; die Verff. beseitigen diesen Uebelstand durch ein zweites Waschen des Jodürs mit seinem gleichen Volum Wasser. Hierbei erleidet das scheinbare Volum des Jodürs eine Verminderung, die für eine bestimmte Beimengung von Aceton stets die gleiche ist; mit Hülfe einer beigegebenen Tabelle kann aus der Volumverminderung die Zusammensetzung der betr. Mischung abgelesen werden. Die Resultate sind für die Anforderungen der Praxis bezüglich der Genauigkeit vollkommen genügend.

Natriummethylsulfat wird, wie Rabuteau [3]) angiebt, ohne Schaden selbst in bedeutenden Dosen ertragen; 15—20 gr wirken

1) Berl. Ber. **6**, 1310; Bull. soc. chim. **21**, 90.

2) Bull. soc. chim. **32**, 4. Compt. rend. **88**, 236. Dingl. pol. J. **233**, 245 (496.) Ann. chim. phys. [5] **16**, 565.

3) Compt. rend. **88**, 301.

leicht purgirend. Kleinere Gaben werden im Körper völlig zerlegt und das Natriumsulfat im Harn abgeschieden, wie dies auch bei den Aethylsulfaten der Fall ist. —

Entgegen der von Bunsen [1]) mitgetheilten und nach ihm von Andern bestätigten Versuche, wonach die *Dimethylarsinsäure* (Kakodylsäure) nicht giftig sein sollte, fand H. Schulz [2]), dass Dosen von 0,4—0,5 gr, die bei Kaninchen subcutan injicirt wurden, in 6—7 Stunden den Tod des Thieres herbeiführten. Die Section ergab alle Symptome stattgehabter Arsenvergiftung. Hierdurch werden die schon früher von Lebahn [3]) gemachten Angaben bestätigt.

Ueber die Grenze der Trennbarkeit von **Alkohol** und Wasser durch Destillation hat J. A. Le Bel [4]) Versuche angestellt und gefunden, dass ein Alkohol von 97 % bei constanter Temperatur übergeht. War der zu destillirende Alkohol stärker, so ging zunächst ein Weingeist von 97 % über, während der Destillationsrückstand reicher an Alkohol war.

Zum *Nachweis kleiner Mengen von Alkohol in Flüssigkeiten* sind wieder verschiedene Methoden in Vorschlag gekommen. Zur Prüfung von Chloroform und ätherischen Oelen auf einen Alkoholgehalt benützt Fleischmann [5]) die bei der Oxydation des Alkohols mittelst Chromsäuregemisch auftretende grüne Färbung. Die Prüfung wird mit der wässrigen Ausschüttelung des betr. Oeles vorgenommen. Böttcher [6]) hingegen empfiehlt, zur Prüfung des Chloroforms (und Chloralhydrats), eine Auflösung von Molybdänsäure in reiner, concentrirter Schwefelsäure vorsichtig hinzugeben: intensive Blaufärbung zeigt die Gegenwart von Alkohol an. J. C. Tresh [7]) destillirt wie bereits kurz berichtet wurde [8]) von dem wässrigen Auszuge etwa 1/10 ab, nachdem erst mit Chromsäuregemisch versetzt wurde. Das Destillat wird mit Natronlauge versetzt und aus der eintretenden Gelbfärbung auf die Anwesenheit von Alkohol geschlossen. Bei der Anwendung entsprechender Normallösungen soll die Methode als colorimetrisch-quantitative anwendbar sein. Bei Anwesenheit von Albumin, Fibrin, Leim oder Milchsäure können Täuschungen vorkommen, da Chromsäure aus diesen etwas Aldehyd zu bilden vermag.

---

1) Ann. Ch. Ph. **46**, 1.
2) Berl. Ber. **12**, 22.
3) Ein Beitrag zur Kenntniss d. Wirkg. d. Kakodylsäure; Inaug. Diss. Rostock 1868.
4) Compt. rend. **88**, 912.
5) Pharm. Z. Russl. **18**, 44.
6) Pharm. Z. Russl. **18**, 622.
7) Arch. Pharm. [3], **15**, 376.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 134.

S. Siebold[1]) endlich benützt zum *Nachweis von Alkohol in Chloroform* die Farbenverschiedenheit, die beide Flüssigkeiten auf Zusatz von Jod zeigen. Er löst in 10—15 cc des zu prüfenden Chloroforms etwas Jod und vertheilt die Lösung in zwei möglichst gleiche Reagenzgläser. Die eine Hälfte wird mit dem vierfachen Volum Wasser geschüttelt, wobei der Alkohol in das Wasser übergeht, während die Lösung des Jods in Chloroform durch die Entfernung der braunen alkoholischen Lösung reiner violett wird. Verschiedenheit in der Färbung der beiden Lösungen zeigt somit eine Beimengung von Alkohol an. Die Methode ist begreiflicherweise nicht sehr empfindlich, doch soll sie ½ % noch deutlich anzeigen.

Zur *Bestimmung des Alkohols* in solchen *Tincturen*, welche flüchtige Oele enthalten, räth A. H. Allen[2]) die Probe mit dem sechs- bis siebenfachen Volum Wasser zu verdünnen, etwas Chlorcalciumlösung zuzusetzen und sodann mit phosphorsaurem Natrium zu fällen. Der entstehende Niederschlag umhüllt das gefällte flüchtige Oel und im Filtrate lässt sich der Alkohol wie üblich bestimmen.

Ueber die Darstellung einiger **Metallalkoholate** macht R. Sänger[3]) Mittheilung. Er versuchte, durch Umsetzung von Metallchloriden mit Natriumalkoholat die betr. Metalle an den Alkohol zu binden und gelangte in einigen Fällen auch wirklich zum Ziele. Doch machte die Unlöslichkeit der neuen Verbindungen ihre Trennung vom Kochsalz unmöglich und es musste zur Analyse ein besonderer Weg eingeschlagen werden. Durch Eintragen von Eisenchlorid in Natriumalkoholat erhielt er zwei braune Verbindungen $Fe(OC^2H^5)^3$ und $FeO(OC^2H^5)$, Ferritri- und Ferrimonalkoholat. Chromchlorid gab ein hellgrünes Chromimonalkoholat, $CrO(OC^2H^5)$ und ein dunkelgrünes Chromitrialkoholat, $Cr(OC^2H^5)^3$. Die entsprechenden niedern Oxydationsstufen gaben ebenfalls Alkoholate, deren Unbeständigkeit jedoch nicht erlaubte, die Zusammensetzung festzustellen. Manganchlorür gab eine weisse flockige Masse, die möglicherweise Mangano-Alkoholat, $Mn(OC^2H^5)^2$, ist. Ebenso konnte die Zusammensetzung des aus Kupferchlorid und Natriumalkoholat entstehenden Productes, möglicherweise $Cu(OC^2H^5)^2$, und des aus Antimonchlorür entstehenden $Sb(OC^2H^5)^3$ oder $SbO(OC^2H^5)$ nicht ermittelt werden; Bleichlorid schien ohne Einwirkung zu bleiben. Es wäre zu wünschen, dass weitere Untersuchungen ermöglichten,

1) Pharm. Z. Russl. **18**, 680.
2) Analyst. **4**, 101.
3) Jen. Ztschr. **18**, 47.

die Ergebnisse der mühevollen Analysen den berechneten Werthen näher zu bringen.

Bei *Einwirkung von Chlorkalk auf absoluten Alkohol*, am reichlichsten bei dem Verhältniss 67 gr. Alkohol auf 300 gr. 30—35%igen Chlorkalk destillirt unter starker Selbsterwärmung ein grünlich gelbes Oel über, das sich in der Vorlage unter Explosion und Entweichen von HCl und Unterchlorigsäuredämpfen zersetzt. Schmitt und Goldberg[1]) hatten diese Verbindung für den Unterchlorigsäureäthylester, dessen Bildung nach der Gleichung: $CaCl^2 + Ca(OCl)^2 + 2C^2H^5OH = CaCl^2 + Ca(OH)^2 + 2C^2H^5OCl$ erfolgen würde. Die Untersuchung des Körpers selbst ist bis jetzt nicht gelungen; unter den Zersetzungsproducten finden sich Aldehyd, Mono- und Dichloracetal, sowie wahrscheinlich Chlormethyläthyläther. Diese Untersuchungen dürften in ihrem weitern Verlaufe interessantes Licht über den Vorgang des Chloroformprocesses verbreiten.

Ueber die Eigenschaften des aus *alkoholischen Kalilösungen* sich abscheidenden Salzes $C^2H^7KO^2$ macht Maumené[2]) einige Angaben. Es ist, bei 100° getrocknet, ein wasserfreies, zerfliessliches Salz von schwach bitterlichem Geschmack. Seine verdünnte Lösung fällt Eisensalze gelblichweiss und Silbersalze blassgelb. Salpetersäure zersetzt unter Aufbrausen.

Das *Schwefeläthyl* vermag sich, wie Heinrich Böttger[3]) angibt, bei längerem Erhitzen wenigstens theilweise mit Schwefel zu vereinigen, wobei Zwei- Drei- Vier- und wahrscheinlich auch Fünffach-Schwefeläthyl entstehen. Es steht dies im Widerspruch zu der Angabe Müller's[4]), wonach keine Einwirkung stattfände. B. hat auch andere schwefelhaltige Verbindungen darauf einwirken lassen. Chlorschwefel zersetzt gänzlich unter Bildung von Salzsäure und Abscheidung von Kohle, analog verhält sich Thionylchlorür, wobei jedoch noch schweflige Säure auftritt. Sulfurylhydroxylchlorid und Sulfurylchlorid wirken gleichfalls so energisch, dass völlige Zerstörung des Schwefeläthyls unter Abscheidung von Kohle und Bildung voh H^2SO^4, SO^2, HCl und Wasser eintritt.

Ueber die *Untersuchungsmethoden des Spiritus Aetheris Nitrosi* berichtet A. Dupré[5]). Er verseift mit Alkali und titrirt mit übermangansaurem Kalium.

Ueber die *neutralen und sauren* **Sulfate des Methyl- und Aethyl-**

---

1) J. pr. Ch. [2] **19**, 393. s. a. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 130.

2) Arch. Pharm. [3], **14**, 475; Journ. de Pharm. et de Chim. [4], **27**, 456.

3) Jen. Zeitschr. **13**, 86.

4) J. pr. Ch. **4**, 39.

5) Analyst **4**, 121.

alkohols liegt eine sehr umfangreiche Arbeit von Peter Claesson [1]) vor, die in einer zweiten Abhandlung auch auf mehrwerthige Alkohole und Kohlehydrate ausgedehnt wurde (s. die betr. Abschn.). Die Arbeit zerfällt in folgende Abschnitte: I. Geschichte und Kritik früherer Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die einsäurigen Alkohole. Es wird hierbei namentlich die Arbeit von Orlowsky-Mazurowska [2]) einer scharfen Kritik unterzogen und viele ihrer Angaben als irrthümlich bezeichnet. II. Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Methylalkohol und die dabei entstehende Methylätherschwefelsäure. Beim Eintropfen von absolutem Methylalkohol in mit Eis gekühlte Chlorsulfonsäure entsteht unter Entweichen von HCl Methylätherschwefelsäure: $HOSO^2Cl + CH^3OH = HOSO^2OCH^3 + HCl$. Dieselbe bildet eine etwas dunkelgefärbte, ölige Flüssigkeit, die bei 30° noch nicht fest wird, entgegen den Angaben von Dumas und Peligot [3]) die dieselbe krystallisirt erhalten haben wollen. III. Ueber Methylsulfat. Die wasserfreie Methylätherschwefelsäure zerfällt beim Erhitzen auf 130 bis 140° im Vacuum nahezu quantitativ in Methylsulfat und Schwefelsäure. Das so erhaltene Methylsulfat stimmt im Wesentlichen mit dem von Dumas und Peligot erhaltenen überein; der Siedp. liegt bei 187—188°; das spec. Gew. bei 18° ist 1,327. Es riecht angenehm, etwas an Pfeffermünze erinnernd; bei anhaltendem Sieden unter unvermindertem Druck erleidet es eine Zersetzung. IV. Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Aethylalkohol und die dabei entstehende Aethylätherschwefelsäure. Die Reaction verläuft in der Hauptsache ebenso, wie beim Methylalkohol, nur bildet sich bei ungenügender Abkühlung Chlorsulfonsäureäther, $C^2H^5SO^3Cl$, in ziemlich bedeutender Menge. Die Zersetzung in Aethylsulfat und Schwefelsäure durch Erhitzen geht nicht ohne Verkohlung eines grossen Theiles von statten. V. Ueber die Menge der entstandenen Aetherschwefelsäure beim Vermischen von Methyl- oder Aethylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure. Das Maximum der Ausbeute (77,4 %) wurde bei Anwendung von 3 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Schwefelsäure erreicht. Gleiche Gewichtstheile von beiden ergaben bei Aethylalkohol 54 %, bei Methylalkohol 59 % der betr. Aetherschwefelsäure, mithin etwa dieselbe Menge. VI. Ueber Chlorsulfonsäureäthyläther und seine Einwirkung auf Alkohol. Cl. hat

1) J. pr. Ch. [2] **19**, 231. Berl. Ber. **12**, 1719; vgl. J. pr. Ch. [2] **20**, 1 bis 17; [2] **20**, 382.

2) Berl. Ber. **8**, 332. J. pr. Ch. [2], **18**, 158.

3) Ann. chim. phys. **58**, 54.

sich zur Darstellung dieses Aethers der Methode von M. Müller[1]) bedient, indem er Chlorsulfonsäure mit Aethylengas sättigte und erhielt ihn als eine bei 151—154° siedende Flüssigkeit. Cl. fand nun, dass sein Aether mit Alkohol sich in Aethylschwefelsäure, Chloräthyl, Chlorwasserstoff und Aethyläther zersetzte. Hierbei war der Aether zum Alkohol zugetröpfelt worden; verfährt man umgekehrt, so bildet sich nach einer dritten Reaction noch Aethylsulfat; jedoch niemals über 20 % der berechneten Menge. Diese Reaction steht in Uebereinstimmung mit Müller's Angaben, während P. Behrend[2]) die reinen Sulfate erhalten hatte. Cl. greift desshalb die Angaben von Behrend stark an, was dieser[3]) mit der Bemerkung abweist, dass er schon früher[4]) die Vermuthung ausgesprochen habe, dass der von Müller erhaltene Aether, der so wesentlich andere Eigenschaften zeige, mit seinem, durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Aethylalkohol erhaltenen, nur isomer, nicht aber identisch sei. Als Regel für die Einwirkung eines Alkohols auf einen Aether der Chlorsulfonsäure nimmt Cl. an, dass das Radical mit der höchsten Zahl von Kohlenatomen in dem Product als Aetherschwefelsäure enthalten bleibt, das mit der niedrigeren Kohlenstoffatomzahl aber mit Chlor in Verbindung tritt: $CH^3OSO^2Cl + C^2H^5OH = C^2H^5OSO^2OH + CH^3Cl$. VII. Ueber eine neue Bildungsweise der Aethionsäure. Dieselbe entsteht in ziemlicher Menge als Nebenproduct bei der Einwirkung von Aethylen auf Chlorsulfonsäure nach dem Müller'schen Verfahren. Ihre Bildung erklärt Cl. durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf den zunächst gebildeten Chlorsulfonsäureäthyläther. VIII. Ueber Aethylsulfat. Verf. erhielt dasselbe, wie oben erwähnt, bei der Einwirkung von Alkohol auf Chlorsulfonsäureäther; ferner durch vorsichtige Destillation von wasserfreier Aetherschwefelsäure im Vacuum bei 140°, wenn auch nur in geringer Menge; namentlich aber durch Verdünnen eines Gemenges von gleichen Molekülen absol. Alkohols und Schwefelsäure mit Eis und Wasser und Ausschütteln der Flüssigkeit mit Chloroform. 400 gr. Alkohol und die entspr. Menge H^2SO^4 lieferten so 25 gr. Aethylsulfat, als farbloses, in Wasser unlösliches Oel von sehr angenehmem, an Pfeffermünze erinnerndem Geruch. Es siedet unter partieller Zersetzung bei 208°, im Vacuum destillirt es unzersetzt; spec. Gew. bei 19° = 1,1837. Wasser zersetzt äusserst langsam; Alkohol gibt beim Erwärmen Aethyläther und Aethyläther-

1) Berl. Ber. **6**, 227.
2) Berl. Ber. **9**, 1334.
3) J. pr. Ch. **20**, 382.
4) J. pr. Ch. [2], **15**, 30.

schwefelsäure. Das nach Wetherill's [1]) Verfahren durch Einleiten von SO^3 in Aether dargestellte Aethylsulfat, sowie das aus dem »schweren Weinöl« gewonnene zeigte die gleichen Eigenschaften. IX. Ueber Gerhardt's Parathionsäure. Dieselbe existirt nach den Versuchen Cl.'s nicht; Gerhardt's ätherschwefelsaures Barium enthielt etwas neutrales Aethylsulfat, das sich beim Erwärmen mit Wasser zersetzte und den Bariumniederschlag hervorrief. Bezüglich der Besprechung der Literatur über diesen Gegenstand sei auf die Abhandlung verwiesen.

β-Chloräthylsulfonsäure, $CH^2Cl_CH^2SO^3H$ bildet sich durch Oxydation von Aethylenchlorsulfocyanid (pag. 139) mit rauch. NO^3H. Ba-salz: $(CH^2Cl_CH^2SO^3)^2Ba + 2H^2O$, glänzende Nadelsterne; Ag-salz gibt bei 110—120° mit NH^3 Taurin (W. James [2]).

Das von A. Michaelis und G. Wagner [3]) durch Behandeln von **Schwefligsäureester**, $SO^3(C^2H^5)^2$ mit Phosphorpentachlorid erhaltene Chlorid der äthylschwefligen Säure zersetzt sich nach A. Geuther [4]) beim Destilliren rasch und beständig in SO^2 und C^2H^5Cl. Dieselben Endproducte der freiwilligen Zersetzung wurden auch beim Versuche der Darstellung des Chlorids der äthylschwefligen Säure aus Thionylchlorid und Schwefligsäureester erhalten, sowohl bei 120° als bei gewöhnlicher Temperatur. A. G. hält es desshalb für wahrscheinlich, dass die von Michaelis und Wagner beobachtete Bildung von Thionylchlorid bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethylschwefligsäurechlorid von der Einwirkung des Pentachlorids auf das durch die freiwillige Zersetzung entstandene Schwefeldioxyd herrührt. Das Chlorid der äthylschwefligen Säure ist sonach keinenfalls identisch mit dem bei 173,5° unzersetzt siedenden Aethylsulfonchlorid.

Ueber einen neuen von O. Hergt bei einer Untersuchung über die zweckmässigste Darstellung des **Phosphorigsäureesters** erhaltenen Phosphorsäureester macht A. Geuther [5]) Mittheilung. Zur Darstellung der Verbindung verfuhr man auf folgende Weise: von überschüssigem Alkohol völlig befreites Natriumalkoholat wurde in einer Retorte mit absolutem Aether übergossen. Durch einen Scheidetrichter wurde Phosphorchlorür, mit dem gleichen Volum absol. Aethers verdünnt, zugegeben und nachdem durch halbstündiges Er-

---

1) Ann. Ch. **66**, 117.
2) J. pr. Ch. [2] **20**, 351; Berl. Ber. **12**, 2180; Ch. Soc. J. Dec. 1879, 806.
3) Berl. Ber. **7**, 1074.
4) Jen. Zeitschr. **13**, Suppl. I, 137.
5) Jen. Zeitschr. **13**, Suppl. I, 139.

wärmen im Wasserbade die Einwirkung zu Ende geführt war, abdestillirt. Die entweichenden Gase wurden durch Brom geleitet. Es wurde eine bei 155—157° übergehende Fraction erhalten, eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von 0,960 spec. Gew. bei 14° und dem corr. Siedp. 157,5°; ihre Zusammensetzung ist $P^2O^8 C^{14}H^{36}$. Beim Destilliren tritt Zerfall in Alkohol, Phosphorigsäure- und Phorphorsäureester ein. Von Wasser wird der Ester selbst beim Erhitzen auf 100° nicht verändert, rasch dagegen beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge im Rohre auf 80°. Alkoholische Natronlauge spaltet in ätherphosphorsaures und ätherphosphorigsaures Salz. Dies und die bei der Bildung des neuen Esters entstehenden Nebenproducte: Aethylphosphine, Alkohol und Aethylengas, sowie äthylphosphorigsaures Salz sprechen dafür, dass der neue Ester aus gleichen Mischungsgewichten Phosphorsäureester, Phosphorigsäureester und Alkohol besteht und dass ihm die Constitutionsformel $PO(OC^2H^5)^4_P_H(OC^2H^5)^3$ zukommt. Die Abhandlung enthält eine ausführlichere Betrachtung über den muthmasslichen Verlauf der Reaction.

Das von Michaelis und Geuther dargestellte Pyrophosphorsäurechlorid liefert mit Natriumalkoholat einen Ester, der, wie G. E. Abbot [1]) nun nachgewiesen hat, identisch ist mit dem aus pyrophosphorsaurem Silber und Jodäthyl erhaltenen **Pyrophosphorsäureester** Clermont's. Beide zersetzen sich mit Wasser zu Diäthylphosphorsäure, von deren Salzen das des Ca, Ag und Zn dargestellt wurden.

Als Fortsetzung ihrer Arbeit über die *Einwirkung des Zinkchlorids auf die Alkohole der Fettreihe* haben Le Bel und Greene [2]) diese Reaction auf den *normalen Butylalkohol* ausgedehnt. Derselbe war durch Gährung des Glycerins unter dem Einflusse des Fitz'schen Butyl-Bacillus erhalten worden. Die bei der in der frühern Weise geleiteten Operation entweichenden Gase wurden in Schwefelsäure und dann in Brom geleitet. Es bildete sich kein Isobutylen, so dass die Umlagerung, wie sie beim Uebergang des Gährungsbutylalkohols in normalen stattfand, nicht auch im umgekehrten Sinne eintritt. Das normale Dimethyläthylen ist das Hauptproduct der Zersetzung, während normales Butylen nur in geringerer Menge auftritt.

Gelegentlich der Destillation von 50 Ltrn *Chablis* fand J. A. Le Bel [3]), dass dieser Wein einer kleinen Menge (1 cc) einer in

---

1) Jen. Zeitschr. 13, 33.

2) Compt. rend. 89, 413; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 133.

3) Compt. rend. 88, 912.

Wasser unlöslichen, nicht verseifbaren Substanz von sehr starkem Geruch sein Bouquet verdanken dürfte; der bei dieser Operation erhaltene **Amylalkohol**, etwa 10 cc, zeigte nicht den unangenehmen Geruch der gewöhnlichen Sorten; Verf. ist geneigt, die schädlichen physiologischen Wirkungen des Fuselöls auf die demselben beigemengten, übelriechenden, empyreumatischen Producte zurückzuführen.

J. A. Le Bel[1]) hat ferner seine Versuche[2]) über die Bildung eines *rechtsdrehenden Amylalkohols* bei der Vegetation von Schimmelpilzen in der Lösung des inactiven fortgesetzt. Zunächst entsteht in der Flüssigkeit Mycoderma aceti, dem dann Arten von Oïdium und Penicillium folgen. Dieselben können in sehr wechselnden Verhältnissen anwesend sein, ohne dass das Resultat geändert wird. Es gelang von einem Alkohol von —8′ (für 10^{cm} lange Schicht) zu einem von +28′ Drehungsvermögen zu gelangen, dessen Jodür, wie erwartet wurde, eine Linksdrehung von —48′ zeigte. Er verwendete in einem spätern Versuche[3]) Methylpropylcarbinol, $CH^3_HCOH_CH^2_CH^2_CH^3$. Dasselbe wurde mit dem 200fachen Volum Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure, sowie verschiedenen Salzen versetzt. Es wurden 40 cc des Carbinols erhalten, die eine Rotation von — 9°41′ für 22 cc im Cornu'schen Apparat ergaben, nach der Rectification aber —12°33′. Verf. setzt seine Versuche in ausgedehnterem Maasse fort zur Begründung allgemeinerer Regeln über die Veränderungen des Drehungsvermögens.

WASSERSTOFFÄRMERE KOHLENWASSERSTOFFE.

Das bei 152° siedende $CCl(OC^2H^5)=CCl^2$, sowie das entsprechende Methylderivat nimmt nach Louis Henry[4]) beim Stehen an der Luft unter Abgabe von Salzsäure Sauerstoff auf, wobei schliesslich Oxalsäure gebildet wird. L. H. gibt dem zunächst entstehenden Oxydationsprodukt die Formel $COCl_CCl^2(OC^nH^{2n+1})$, wonach dasselbe als Oxalsäurederivat aufgefasst werden kann, womit auch die leicht stattfindende Zersetzung mit Wasser in Salzsäure und Oxalsäure im Einklang steht. Nähere Untersuchung sich vorbehaltend, knüpft Verf. Betrachtungen über die von Demole[5]) und Fittig[6]) gegebenen Erklärungen der direkten Oxydation an. Er ist mit keiner derselben ganz einverstanden, sondern hält diese Oxy-

1) Bull. soc. chim. **31**, 104.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 138.
3) Compt. rend. **89**, 312.
4) Berl. Ber. **12**, 1838.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 143.
6) Ann. Ch. **195**, 176.

dationsvorgänge für analog der bei Einwirkung der Wärme auf die perchlorirten Aether stattfindenden »Verschiebung« des Sauerstoffs.

Zur Darstellung von **Methylenchlorür** empfiehlt W. H. Greene [1]) Chloroform, das mit dem 2—3fachen Volum Alkohol gemischt ist, mit Zink in einen Kolben zu bringen und Salzsäure in kleinen Portionen zuzufügen. Durch die Reactionswärme destillirt das gebildete Methylchlorür mit Chloroform über. Man fractionirt das Destillat und fängt das bis 53° übergehende auf; der Rest wird wiederholt der Einwirkung von Zn und HCl unterworfen. Schliesslich werden die unter 53° siedenden Antheile fractionirt und das Methylchlorür bei 40—41° aufgefangen. Die Ausbeute beträgt 20 Thle auf 100 Thle des angewandten Chloroforms.

Ueber das Verhalten des **Aethylens** bei hohen Temperaturen gegen einige Gase macht Schützenberger [2]) Mittheilung. Beim Durchleiten eines Gemenges von Aethylen mit Sauerstoff durch eine auf etwa 400° erhitzte Verbrennungsröhre erhielt er Methylenoxyd. Stickstoffdioxyd lieferte ausserdem noch Blausäure, während Kohlensäure mit Aethylen unter den gleichen Bedingungen Aldehyd lieferte. Aethyläther ergab bei gleicher Behandlung Acetaldehyd und das nächst höhere Homologe C^3H^6O.

Die Bildung von *Monobromäthylen* bei der Darstellung von Glycol nach dem Zeller-Hüfner'schen Verfahren war von Stempnewsky [3]) beobachtet worden. Henri Grosheintz [4]) macht nun St. gegenüber sein Prioritätsrecht geltend, indem er schon im Juli 1877 die Bildung von Bromäthylen bei diesem Processe beschrieben habe [5]). Er fügt bei, dass nach seiner Erfahrung sich dieser Körper nur bei Anwendung von concentrirten Potaschelösungen bilde.

Von den *Chlorbrom- und Bromsubstitutionsprodukten des Aethylens* gibt J. Denzel [6]) eine Zusammenstellung, über deren experimentelle Einzelheiten schon früher [7]) berichtet wurde. Es folgt eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Siedepunkte dieser Verbindungen und Betrachtungen über dabei zu Tage tretende Regelmässigkeiten [8]). *Chlortribromäthylen*, C^2ClBr^3, wurde von J. Denzel [9]) aus Chlortetrabromäthan erhalten. Es schmilzt bei 34° und siedet bei 203—205° unter 734 Mm. Druck.

1) Compt. rend. **89**, 1077.
2) Bull. soc. chim. **31**, 482.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 163.
4) Bull. soc. chim. **31**, 293.
5) Bull. soc. chim. **28**, 57.
6) Ann. Ch. **195**, 205.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 147.
8) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1877. 571.
9) Berl. Ber. **12**, 2208.

Aethylenchlorobromid aus Aethylenbromür und Quecksilberchlorür s. Kohlenw. C^nH^{2n+2} pag. 120.

In der Absicht, in dem *Aethylenchlorobromid* das Bromatom zu eliminiren und durch ein zusammengesetztes Radical zu ersetzen, liess J. William James [1]) auf Aethylenchlorobromid Rhodankalium einwirken. Das erhaltene Aethylenchlorsulfocyanid $CH^2Cl_CH^2(SCN)$, ein farbloses, senfölähnlich riechendes, bei 202—203° siedendes Oel, oxydirte er durch rothe, rauchende Salpetersäure und erhielt so das erwartete Product, eine Säure, die er β-Chloräthylsulfonsäure nannte, um die Analogie mit der β-Chloräthylcarbonsäure (β-Chlorpropionsäure) hervortreten zu lassen. Die β-Chloräthylsulfonsäure wird als dickflüssiges Liquidum erhalten, das durch Neutralisiren mit den Carbonaten von Barium und Silber die entsprechenden Salze liefert. Das Bariumsalz, $[CH^2(CH^2Cl)SO^2]^2Ba + 2H^2O$, bildet glänzende, zu Sternen gruppirte Nadeln. Das Silbersalz liefert bekanntlich beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohre auf 100—120° Taurin, dessen Synthese somit hier direct vom Aethylen ausgeht.

E. Demole [2]) theilt mit, dass er inzwischen auf experimentellem Wege zu der Anschütz'schen Anschauung von der *Constitution des Dibromäthylens* gelangt sei. Indem er durch Einwirkung von Benzol auf Dibromäthylen bei Gegenwart von Chloraluminium die beiden Bromatome durch Phenylgruppen ersetzte, erhielt er eine bei 274—276° siedende, syrupartige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die mit dem Stilben (Diphenyläthylen) von Hepp identisch war. Die Oxydation mit Chromsäure lieferte, neben Essigsäure und Kohlensäure, Benzophenon. Somit ist das bei 274—276° siedende Stilben, $CH^2{=}C\begin{smallmatrix}\diagup C^6H^5\\ \diagdown C^6H^5\end{smallmatrix}$, und das Dibromäthylen asymmetrisch: $Br^2C{=}CH^2$. Diese Formel macht aber die Fittig'sche [3]) Anschauungsweise CH^2Br_CBr = unhaltbar.

Im Anschluss an seine frühere Mittheilung [4]) gibt J. Guareschi [5]) eine ausführlichere Beschreibung der *Aethylidendisulfosäure*, $CH^3_CH(SO^3H)^2$ und ihrer Salze. Erhalten wird die Säure durch Schütteln von 10 grm. Thialdin mit einer Lösung von 45 gr. Kaliumpermanganat in 1 Lit. Wasser. Noch leichter geschieht die Oxydation durch Anwendung einer Lösung von 35 gr.

1) J. pr. Ch. **20**, 351; Ch. Soc. J. Dec. 1879, 806.
2) Berl. Ber. **12**, 2245; Bull. soc. chim. **32**, 547; Compt. rend. **89**, 905.
3) Ann. Ch. **145**, 176.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 150.
5) Berl. Ber. **12**, 682; aus Acad. d. Lincei vol. **3**, in Gaz. ch. it. **9**, 75.

Zinkpermanganat in 300 cc Wasser auf 10 gr. Thialdin. Die freie Säure ist eine farblose, stark saure, ölige Flüssigkeit, sehr löslich in Wasser und Alkohol. Die Salze des Mg, Zn, Cd und Cu lösen sich in Weingeist, das Zinksalz ist sehr zerfliesslich. Das Kaliumsalz, $C^2H^4(SO^3K)^2$ stellt prismatische Blättchen dar, die sich unter starker Abkühlung in Wasser lösen, in absolutem Alkohol nahezu unlöslich sind. Bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisirt das Salz mit $2H^2O$ in grossen prismatischen Krystallen, die luftbeständig sind. Das Bariumsalz, $C^2H^4(SO^3)^2Ba + 3\frac{1}{2}H^2O$, durch Zusatz von Alkohol aus der wässrigen Lösung abgeschieden, krystallisirt in zarten, seideglänzenden, durchsichtigen Blättchen oder langen Nadeln, die in 7,65 Thln. Wasser bei 22,5° und in 8,95 Thln. bei 17° löslich sind. Das wasserhaltige Salz, mit 3 Mol. Wasser krystallisirend, verliert bei 100° nur zwei Mol., das dritte erst bei 160—165°. Das Natriumsalz krystallisirt mit 1 H^2O in seideglänzenden, kurzen Blättchen, die selbst über Schwefelsäure ihr Wasser nicht verlieren und in Wasser leicht-, in Alkohol nahezu unlöslich sind. $C^2H^4(SO^3)^2Ca$ ist krystallinisch; beim Erhitzen zersetzt es sich und brennt mit blauer Flamme (SO^2 und SH^2). $C^2H^4(SO^3)^2Mg + 5H^2O$ bildet schöne, farblose Krystalle, die in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich sind, aber an der Luft nicht zerfliessen. 4 Mol Wasser gehen bei 105—140° weg, das 5te erst bei 160—180°. $C^2H^4(SO^3)^2Cd + 2H^2O$ ist zerfliesslich, in Weingeist ebenfalls löslich und verliert sein Wasser bei etwa 160°. Aehnlich verhält sich das Zinksalz. Das Kupfersalz $C^2H^4(SO^3)^2Cu + xH^2O$ krystallisirt in langen zarten blauen Nadeln, die sehr zerfliesslich sind und ein Mol. Wasser auch beim Stehen über Schwefelsäure zurückhalten. G. hat vergleichende Angaben über die Salze dieser Säure und diejenigen der *isomeren Aethylendisulfonsäure*, erhalten aus Aethylenbromür und Ammoniumsulfit, gemacht.

	Aethyliden-disulfosäure	Aethylen-disulfonsäure
Bariumsalz, durch Alkohol gefällt	$3\frac{1}{2}$ H^2O	wasserfrei
» aus Wasser kryst.	3 H^2O	»
1 Thl. Bariumsalz löslich bei 17° in Thln. Wasser	8,95	35,1
1 Thl. Bariumsalz löslich bei 22° in Thln. Wasser	7,65	21,6
Natriumsalz	mit $1H^2O$	mit $2H^2O$
Kaliumsalz	mit $2H^2O$	wasserfrei
1 Thl. Kaliumsalz löslich in Thln. Wasser bei 17°	1,56	2,64

Durch Einwirkung von Fluorborgas auf Aethylen bei einer Temperatur von 25—30° und im direkten Sonnenlicht erhielt Fr. Landolph [1]) *Fluorborsäureäthylen* als klare, leicht bewegliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Dieselbe siedet bei 124—125°, hat ein spec. Gew. von 1,0478 bei 23° und brennt mit grüngesäumter Flamme. Mit Wasser zersetzt es sich sofort in Borsäure und das sehr flüchtige höchst angenehm riechende Fluoräthyl. L. hatte die Formel $C^2H^5BFlO^2$ berechnet und dabei bemerkt, dass dem Werth der Elemente nicht Rechnung getragen sei. C. Councler [2]) macht nun darauf aufmerksam, dass wenn man zu dem zunächst entstehenden Fluorboräthylen das ohne Zweifel bei dem Vorgang anwesende Wasser (die Feuchtigkeit der Gase) zurechnet, der Vorgang sich darstellen lässt als $C^2H^4BFl^3 + 2H^2O = 2HFl + C^2H^5BFlO^2H$.

Der Mehrgehalt von 1 At. H gegen die L.'sche Formel fällt noch innerhalb der analytischen Fehlergrenzen. Die Zusammensetzung des Körpers wäre mithin $B\begin{cases}Fl,\\OH\\OC^2H^5\end{cases}$ wodurch auch seine Umsetzung mit H^2O ihre ungezwungene Erklärung findet.

Zur Darstellung von **Propylen** empfiehlt J. A. LeBel [3]) das von Étard [4]) zur Darstellung von Amylen angegebene Verfahren. Man lässt Gährungspropylalkohol auf geschmolzenes Chlorzink auftropfen und die entweichenden Gase, nachdem sie durch verdünnte Schwefelsäure gewaschen sind, in Brom eintreten. Die Ausbeute an Propylenpromid beträgt soviel als der angewandte Propylalkohol.

Zu der von Puchot [5]) angegebenen Methode zur Darstellung von **Isobutylen** bemerkt J. Lermontoff [6]), dass die Ausbeute bedeutend erhöht wird, wenn man eine aus 200 Grm H^2SO^4 und 40 Grm Wasser gemischte Säure anwendet und den schwefelsauren Kalk durch gestossenes Glas ersetzt.

Die von A. Kaysser [7]) vorgeschlagene Methode zur Darstellung von **Trimethylenbromür** aus Allylbromür hatte J. Lermontoff [8]) keine guten Resultate ergeben. Emil Erlenmeyer [9]) hat nun sowohl die seither im Gebrauch gewesenen Verfahren nochmals sorgfältig geprüft, als auch, in Gemeinschaft mit F. Fischer, die

1) Berl. Ber. **12**, 1586. vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 148.
2) Berl. Ber. **12**, 1967.
3) Bull. soc. chim. **31**, 49.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 153.
5) Compt. rend. **85**, 757.
6) Ann. Ch. **196**, 117 Anm.
7) Inaug. Dissert. München 1875.
8) Ann. Ch. **182**, 358.
9) Ann. Ch. **197**, 169. Münch. Ber. 1879, 1.

Bedingungen einer möglichst guten Ausbeute an einem von Propylenbromür möglichst freien Trimethylenbromür durch zahlreiche Versuche festzustellen gesucht. Er fasst seine Erfahrungen in folgenden Sätzen zusammen: 1) die günstigsten Bedingungen für die Trimethylenbromürbildung sind a) Erhaltung des grösstmöglichen Verhältnisses von trockener Bromwasserstoffsäure zu trockenem Allylbromür, bis die Reaction beendigt ist oder unterbrochen wird; b) eine Temperatur von 30—40°. 2) Es wird um so mehr Propylenbromür gebildet, je verdünnter der Bromwasserstoff (durch Wasser oder durch schon gebildetes Trimethylenbromür) auf Allylbromür einwirkt. Wenn die durch anfängliche Trimethylenbromürbildung hervorgebrachte Verdünnung einen gewissen Grad erreicht hat, so tritt aller noch vorhandene Bromwasserstoff und zwar bei niedriger Temperatur sehr langsam, bei hoher Temperatur ziemlich rasch, nur Propylenbromür bildend mit dem Allylbromür in Verbindung. 3) Auch bei Temperaturen zwischen 0 und 30°, sowie über 100° wird in hinreichend concentrirten Bromwasserstofflösungen immer zuerst Trimethylenbromür gebildet; die Propylenbromürbildung scheint jedoch bei niedrigen Temperaturen schon in weniger verdünnten Bromwasserstofflösungen als bei hohen Temperaturen zu beginnen. E. hat als die vortheilhafteste Verfahrungsart folgende beschrieben. Ein mit gut schliessendem Glasstöpsel versehenes Glas wird etwa zur Hälfte mit Allylbromür gefüllt und dieses bei — 16 bis — 19° mit Bromwasserstoff gesättigt. Dann wird der Stöpsel aufgesetzt, mit einer geeigneten Klammer befestigt und die Flasche einer Temperatur von 35—40° ausgesetzt. Sobald der Stöpsel beim Lüften der Klammer eingezogen wird, sättigt man aufs neue unter Erkälten mit HBr bis zur Beendigung der Absorption. Ein solcher Versuch lieferte nach drei Tagen nahezu 100 % der theoretischen Ausbeute an Trimethylenbromür, das ganz frei von Propylenbromür war.

Eine Untersuchung von L. Haitinger[1]), über **Nitrobutylen**, erhalten durch Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylcarbinol, wurde schon früher[2]) besprochen. H. hat durch Sättigen von concentrirter Salpetersäure mit Butylen ein Product erhalten, das mit dem auf obigem Wege erhaltenen Nitrobutylen identisch zu sein scheint und mit dessen Untersuchung er noch beschäftigt ist.

Die den *tertiären Alkoholen entsprechenden Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe* neigen bekanntlich vorwiegend zur Polymerisation.

1) Wien. Ber. 77, II, 428. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 151.

Von den aus den drei tertiären Hexylalkoholen sich ableitenden Hexylenen waren nur zwei dargestellt; das dritte erhielt L. Jawein [1]) aus dem Dimethylpropylcarbinol. Dasselbe war durch Einwirkung von Chlorbutyryl auf Zinkmethyl bereitet und siedete bei 122,5—123,5° (762 Mm. bei 0°). Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Jodür wurde der Kohlenwasserstoff erhalten; über seine Eigenschaften macht Jawein [2]) jetzt nähere Mittheilung. Das **Dimethyläthyläthylen**, $C^2H^5\text{-}CH{=}C(CH^3)^2$, siedet bei 65—67°; es hat bei 0° ein spec. Gew. von 0,702, bei 10° = 0,687, der Ausd.-Coeff. ist für 1° = 0,0017. Die Oxydation mittelst Chromsäure liefert Essigsäure und Propionsäure, wodurch die obige Structur bestätigt wird. J. hat auch einige Eigenschaften des von Tschaikowsky aus dem Diäthylmethylcarbinol erhaltenen Hexylens nochmals bestimmt und den Sdp. = 69,5—71° (760 Mm. bei 0°), das spec. Gew. = 0,712 bei 0° und 0,698 bei 16° gefunden, der Ausd.-Coeff. betrug 0,00116 für 1°. Die Oxydation mittelst Chromsäure lieferte nur Essigsäure, entsprechend der Formel eines Dimethyläthyläthylens, $CH^3\text{-}CH{=}C(CH^3)(C^2H^5)$, in dem die Methylgruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen lagern. Diese **beiden Hexylene** wurden der Polymerisation durch Schütteln mit einer Schwefelsäure, die mit dem halben Volum Wasser verdünnt war, unterworfen; das dritte Hexylen wurde nicht beigezogen, da Pawlow mit dessen Untersuchung beschäftigt ist. (s. unt.) Aus dem Hexylen $C^2H^5\text{-}CH{=}C(CH^3)^2$, erhalten aus dem Dimethylpropylcarbinol, ergab sich ein bei 193—197° siedendes Dihexylen. Sein spec. Gew. bei 0° ist 0,795; bei 19° = 0,786; der Ausd. Coeff. für 1° = 0,00065. Das aus dem Hexylen von Tschaikowsky, $CH^3\text{-}CH{=}C(CH^3)(C^2H^5)$, erhaltene Dihexylen siedet bei 196—199°, hat ein spec. Gew. = 0,809 bei 0° und 0,798 bei 19°; der Ausd. Coeff. ist für 1° = 0,00080. Der geringe Unterschied in den Eigenschaften ist für die Nichtidentität beider noch nicht beweisend, doch ist sehr wahrscheinlich, dass zwei Isomere vorliegen, in deren einem nach J's Ansicht die Methylradicale an einem und demselben Kohlenstoffatome, im andern aber an verschiedenen Kohlenstoffatomen angelagert wären; ausserdem wäre die Structur der Hexylgruppe in beiden verschieden. Beide würden Aethylen sein, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Methyl, ein drittes durch Aethyl und das vierte durch ein tertiäres Hexyl vertreten wären.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 154.

2) Ann. Ch. **195**, 253; Mél. ph. ch. **11**, 17.

Ueber **Tetramethyläthylen** und seine Derivate und die chemische Structur des Pinakons macht D. Pawlow [1]) ausführlichere, die frühern [2]) ergänzende Mittheilungen. Es handelte sich namentlich um die Entscheidung, ob dem Pinakon die Formel eines Aethylen- oder Aethylidenderivats zukomme. P. gieng von dem dem Tetramethyläthylen entsprechenden tertiären Hexylalkohol, dem Dimethylisopropylcarbinol aus. Er fand, nicht ganz in Uebereinstimmung mit Prjanischnikow's Angaben, den Sdp. = 117° (bei 744 Mm. bei 0°); den Erstarrungs- und Schmelzpunkt = —14°; das erstarrte Carbinol bildet sternförmig gruppirte Nadeln. Das spec. Gew. bei 0° = 0,8387, bei 19° = 0,8232. Das Jodür des Dimethylisopropylcarbinols lieferte mit alkoholischem Kali ein Hexylen, Tetramethyläthylen $(CH^3)^2C{=}C(CH^3)^2$, als farblose, leicht bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 73° (760 Mm.) siedet. Mit Brom entsteht unter energischer Einwirkung eine über 140° unter beginnender Zersetzung schmelzende, in grossen Nadeln krystallisirende Verbindung. Das durch Einwirkung von Salzsäure erhaltene Produkt, $C^6H^{13}Cl$, ist eine ölige, terpentinähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 112° (749 Mm.) siedet und beim Abkühlen zu einer aus langen, feinen Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Spec. Gew. bei 0° = 0,8966, bei 19° = 0,8784. Die entsprechend erhaltene Jodverbindung, $C^6H^{13}J$, ist eine etwas röthlich gefärbte Flüssigkeit, die bei 140° (749 Mm.) siedet, und beim Abkühlen zu einer aus langen, feinen Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Specif. Gew. bei 0° = 1,3939; bei 19° = 1,3725. Chromsäuregemisch oxydirt den Kohlenwasserstoff zu Aceton, wodurch obige Formel ihre Bestätigung findet. Durch Umsetzung der Dibromverbindung mit essigsaurem Silber und Verseifen des Products mit Aetzbaryt wurde ein in grossen, breiten Platten aus Wasser krystallisirender, bei 46,3° schmelzender Körper erhalten, der sich als Pinakonhydrat erwies. Somit konnte endgültig festgestellt werden, dass das Pinakon aus Aceton ein vierfach methylirtes Aethylenglycol ist. Ein vorläufiger Versuch zeigte, dass das Tetramethyläthylen sich unter dem Einflusse von Schwefelsäure ebenfalls leicht polymerisirt.

Eine jetzt ausführlicher mitgetheilte Arbeit von J. Lermontoff [3]) über die Bildung **polymerer Isobutylene** aus Trimethylcarbinol wurde bereits besprochen [4]).

---

1) Ann. Ch. **196**, 122; Mél. ph. ch. **11**, 45.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 154, 164.
3) Ann. Ch. **196**, 116; Mél. ph. ch. **11**, 35.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 155.

Der aus dem **Diamylen** entstehende Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$ ist nach Tugolessoff [1]) nicht identisch mit Tereben, entgegen der Ansicht Bauer's. Er vermag weder in Cymol überzugehen, noch liefert er bei der Oxydation Terephtalsäure.

Isotributylen, $C^{12}H^{24}$ erhielt A. Butlerow [2]), indem er Isobutylen durch ein mässig gekühltes Gemisch aus 5 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser absorbiren liess. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruch, die bei 177,5—179° (749 Mm.) siedet und ein spec. Gew. von 0,774 bei 0° und 0,746 bei + 50° besitzt. Es vermag Sauerstoff, auch aus der Luft zu absorbiren. Chromsäuregemisch oxydirt namentlich zu einer Säure $C^{11}H^{22}O^2$, ausserdem entstehen noch Kohlensäure, Essigsäure, Trimethylessigsäure und Aceton, sowie ketonartige Verbindungen. Die so entstehende Säure betrachtet B. als Methylditertiärbutylessigsäure, $C(CH^3)[C(CH^3)^3]^2COOH$, (siehe »Fettsäuren«) und der Kohlenwasserstoff erscheint demnach als unsymmetrisches Dimethylditertiärbutyläthylen, $C[C(CH^3)^3]^2{=}C(CH^3)^2$, das unter Umlagerung einer Methylgruppe die kohlenstoffärmere Säure liefert. Das entsprechend zusammengesetzte Tetramethylaethylen (Hexylen) liefert bei analoger Behandlung neben Aceton und Essigsäure die Trimethylessigsäure. Wendet man zur Oxydation des Tributylens Kaliumpergament an, so erhält man nur Essigsäure und Trimethylessigsäure.

Ueber die Eigenschaften einiger **polymeren Hexylene** macht L. Jawein nähere Mittheilung. (s. Hexylen.)

Zur Darstellung von **Acetylen** durch unvollständige Verbrennung des Leuchtgases wendet Jungfleisch [3]) einen Apparat an, der die Verbrennung eines Luftstroms in einer Atmosphäre von Leuchtgas erlaubt und dadurch die Kupferchlorürlösung vor der Oxydation durch überschüssige Luft bewahrt.

Ueber die physikalischen Eigenschaften des *flüssigen Acetylens* macht Gerrard Ansdell [4]) Mittheilung. Das Gas war durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bibrommethylen dargestellt, in die Kupferverbindung übergeführt und diese durch verdünnte Salzsäure zersetzt worden. Zur Verdichtung diente eine Cailletet'sche Pumpe. Die erhaltenen Resultate differiren erheblich von denen Cailletet's [5]), nach A. in Folge der Ungenauigkeit des von

1) Berl. Ber. **12**, 1486.
2) Berl. Ber. **12**, 1482.
3) Bull. soc. chim. **31**, 482.
4) R. Soc. Proc. **29**, 209; Chem. News. **40**, 136.
5) Compt. rend. **85**, 851; s. auch Jahresber. f. r. Ch. 1877, 10.

C. benützten Manometers. Die von Beiden beobachteten Tensionen sind:

Ansdell		Cailletet	
Temp.	Druck.	Temp.	Druck.
— 23°	11,01 Atm.	+ 1° —	48 Atm.
— 10°	17,06 »	2,5 —	50 »
0°	21,53 »	10,0 —	63 »
+ 5,25°	25,48 »	18,0 —	83 »
13,5	32,77 »	25,0 —	94 »
20,15	39,76 »	31,0 —	103 »
27,55	48,99 »		
31,6	56,20 »		
36.	65,36 »		
36,5	65,89 »		
36,9	67.96 »		

Der kritische Punkt liegt bei 37,05°. Das spec. Gew. des flüssigen Acetylens wurde ermittelt bei

— 7°	= 0,460	20,6	= 0,413
— 3	= 0,456	26,25	= 0,404
0	= 0,451	30,0	= 0,397
+ 4,4	= 0,441	34,0	= 0,381
9,0	= 0,432	35,8	= 0,364
16,4	= 0,420		

Der Ausdehnungscoefficient für 1° ist = 0,00489; die Dichte bei 0° beträgt fast genau die Hälfte von der des Benzols 0,899 bei der gleichen Temperatur. Die Zusammendrückbarkeit bei 16° und 40 Atm. ist etwa das siebenfache von der des Benzols. Die Ergebnisse der Versuche sind tabellarisch zusammengestellt.

Die *Bildung von Crotonaldehyd* beim Zusammenbringen von *Acetylen mit Schwefelsäure* war von Lagermark und Eltekoff[1]) behauptet, von Zeisel[2]) aber bestritten worden, indem dieser eine Beimischung von Vinylbromür in dem angewendeten Acetylen als Grund dieser Entstehung ansieht. Lagermark und Eltekoff[3]) haben ihre Versuche nunmehr mit dem gleichen Resultate wiederholt, obgleich sie ganz reines durch siedende, weingeistige Kalilauge gewaschenes und aus der Silberverbindung abgeschiedenes Acetylen anwandten. Nach dem Schütteln mit Schwefelsäure zeigte

1) Berl. Ber. **10**, 637. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 161.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 155.

3) Berl. Ber. **12**, 693. Bull. soc. chim. **31**, 489.

das zurückbleibende Gas keine saure Reaction, woraus Verff. auf die Abwesenheit von HBr und somit von Vinylbromür schlossen. (Sollte nicht etwa entstandener Bromwasserstoff in der Schwefelsäure gelöst bleiben? Ref.) Der gebildete Crotonaldehyd wurde in Crotonsäure übergeführt und seine Identität durch Controlversuche mit auf anderem Wege erhaltenem Crotonaldehyd festgestellt. So erhielten Verff. namentlich durch Erhitzen der Aldehyde mit Essigsäure im Rohre auf 150—200° eine aromatisch riechende, ätherische Flüssigkeit, die auch Berthelot aus seinem »*Vinylalkohol*« auf diesem Wege erhalten hatte. Zehnstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130° im Rohre lieferte aus dem Crotonaldehyd eine bei 205—210° siedende, aromatisch riechende, dicke Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,05 bei 14° und der Zusammensetzung $C^4H^6(C^2H^3O^2)^2$. Der erhaltene Crotonaldehyd ist somit identisch mit dem Vinylalkohol von Berthelot, wenn man nicht etwa eine aus der Bereitungsart herrührende geringe Verschiedenheit der Acetylene und somit auch der Produkte gelten lassen will. —

Die Bildung von *Monochloracetylen* aus Bichloracrylsäure haben O. Wallach und O. Bischof [1]) in Ergänzung ihrer frühern Mittheilung [2]) weiter verfolgt. Bei der Behandlung von Bichloracrylsäure mit Aetzbaryt entsteht zunächst das Barytsalz einer Säure, die eine schwer lösliche, beim Erwärmen, bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure und durch Schlag heftig explodirende Silberverbindung liefert. Beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren entwickelt sich daraus das selbstentzündliche Monochloracetylen. Obgleich es Verff. noch nicht gelang, die Säure ganz rein zu erhalten, so glauben sie doch, die Säure als Chlorpropiolsäure, $CCl\equiv C\text{-}CO^2H$, und die Silberverbindung als $CCl\equiv CAg$ mit Sicherheit bezeichnen zu können. Die beschriebene Reaction ist analog der Bildung von Acetenylbenzol aus Phenylpropiolsäure oder der von Styrol aus Bromhydrozimmtsäure.

Ueber die Oxydation des **Diallyls** und des sich davon ableitenden Hexylglycols macht W. Sorokin [3]) Mittheilungen, die namentlich durch Henry's [4]) Bemerkungen hervorgerufen wurden. S. verwendet zu den Oxydationsversuchen ein Diallyl, das er aus Zink und Jodallyl erhalten hatte und das bei 59—61° siedete. Die Einwirkung des Zinks auf das Jodür findet auf Zusatz einer kleinen Menge Ameisensäureäthylester schon in der Kälte statt, ohne diese

1) Berl. Ber. 12, 57.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 156.
3) Bull. soc. chim. 31, 72.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 158.

Beimischung selbst in der Siedehitze des Wassers nicht. Die Oxydation wurde für 10 gr Diallyl durch eine Mischung von 120 gr Kaliumbichromat, 163 gr H^2SO^4 und 1200 gr. Wasser bewirkt. Das Resultat war das gleiche wie früher: die Bildung von Essigsäure und Entweichen von Kohlensäure; Salpetersäure liefert, wie früher erwähnt, keine Essigsäure. An anderem Orte[1]) gibt S. dagegen an, dass er bei der Oxydation des Diallyls, neben Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure, als Hauptprodukt Bernsteinsäure erhalten habe. Als Oxydationsmittel diente Chromsäurelösung oder Kaliumpermanganat in neutraler und saurer Lösung. Die Entstehung von Bernsteinsäure veranlasst S.[2]), für die Structur des Diallyl's die Formel $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}CH^2$ anzunehmen, die auch Henry für die richtige hält. Die Oxydation des Hexylenglycols ergab keine weitern Aufschlüsse.

Eikosylen nennen E. Lippmann und J. Hawliczek[3]) einen Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{38}$, den sie aus Braunkohlen-Paraffin vom Schmp. 37°, das mittelst Phosphorchlorid chlorirt wurde, erhielten. Phosphorpentachlorid wurde allmählich in auf 170° erhitztes Paraffin eingetragen, das gebildete Phosphorchlorür entfernt und schliesslich auf 200° erhitzt. Das flüssige Product war ein Gemenge verschiedener Chloride, das bei 225—230° im Vacuum das Chlorid $C^{20}H^{39}Cl$ ziemlich rein übergehen liess. Dasselbe verlor bei weiterm Fractioniren und Rectificiren über Natrium seinen Chlorgehalt und liess bei 314—315° (uncorr.) eine farblose Flüssigkeit, das Eikosylen, übergehen. Dasselbe hat bei 24° ein spec. Gew. von 0,8181; beim Erhitzen auf 440° tritt totale Zersetzung ein, wobei Grubengas und Homologe desselben entstehen. Das Eikosylen verbindet sich gleich den Olefinen mit Heftigkeit mit den Halogenen. Durch Einleiten von Chlor in das mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnte Eikosylen wird Eikosylenchlorid, $C^{20}H^{38}Cl^2$, als hellgelbes Oel vom spec. Gew. 1,013 bei 24° erhalten. Durch Eintragen von Brom in den mit Aether verdünnten Kohlenwasserstoff erhält man Eikosylenbromid, $C^{20}H^{38}Br^2$, ebenfalls als gelbes, schweres Oel. Verff. glauben, dass im Braunkohlenparaffin ein Körper $C^{20}H^{42}$ anzunehmen ist, der durch Wasserstoffentziehung in das dem Acetylen homologe Eikosylen übergeht. **Ozokerit** liefert nur wenig Eikosylen.

---

1) Berl. Ber. **12**, 2096.
2) Berl. Ber. **12**, 2374.
3) Berl. Ber. **12**, 69; Wien. Ber. II, 78, 251.

WASSERSTOFFÄRMERE ALKOHOLE.

Durch Einwirken von Jodalkylen auf die Natriumverbindung des **Diallylcarbinols** erhielt Rjabinin [1]) einige Aether desselben. Der Methyläther siedet unter 763,3 Mm. Druck bei 135—136°; sein spec. Gew. bei 0° = 0,8258, bei 20° = 0,8096, der Ausd.-Coëff — für 1° zwischen 0° und 20° = 0,0010. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man aus demselben neben Kohlen- und Oxalsäure die β-Methoxyglutarsäure, $COOH_CH^2_CH_CH^2_COOH$. Der Aethyl-



äther siedet bei 143—144° (unter 759 Mm.); sein spec. Gew. bei 0° ist = 0,8218 und bei 20° = 0,8023; der Ausd.-Coëff. zwischen 0° und 20° = 0,00121 für 1°. Chromsäuregemisch liefert aus beiden Aethern fast ausschliesslich Kohlensäure.

Aus Jodallyl, Zink und Methylpropylketon erhielt Semljanizin [2]) das **Allylmethylpropylcarbinol** als farblose, ziemlich leicht bewegliche, angenehm campherartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 159—160° (742,8 Mm. bei 0°). Spec. Gew. bei 0° = 0,8487, bei 20° = 0,8345; Ausd.-Coëff: für 1° zwischen 0° und 20° = 0,00084. Chromsäuregemisch oxydirt zu Kohlensäure, Kaliumpermanganat zu β-Methylpropyläthylenmilchsäure, $C^7H^{14}O^3$. Entsprechend stellten Alexius Schirokoff und Alexander Saytzeff [3]) aus dem Diäthylketon und Jodallyl das **Allyldiäthylcarbinol** dar, worüber bereits kurz berichtet wurde [4]). Sie erhielten etwa 30 % der berechneten Ausbeute als bewegliche, farblose Flüssigkeit von campherartigem Geruche. Bei 726,7 Mm. Druck ist der Sdp. = 156°. Das spec. Gew. bei 0° = 0,8891, bei 20° = 0,8711; der Ausd.-Coëff. für 1° zwischen 0° und 20° = 0,00103. Brom wirkt sehr energisch ein, Chromsäuregemisch liefert, neben etwas Kohlensäure, Diaethylketon, Essigsäure und Propionsäure. Auch hier blieb eine nicht flüchtige Säure zurück, die aus Mangel an Material noch nicht näher untersucht werden konnte.

Ueber **Allyldipropylcarbinol** von Paul und Alexander Saytzeff [5]) wurde bereits berichtet [6]).

Als erste isomere Verbindung unter den synthetisch dargestellten Alkoholen $C^nH^{2n-3}OH$ beschreiben Constantin Rjabinin

1) Berl. Ber. **12**, 2374.
2) Berl. Ber. **12**, 2375.
3) Bull. soc. chim. **31**, 67. Ann. Ch. **196**, 113.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 162.
5) Ann. Ch. **196**, 109.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 162.

und Alexander Saytzeff[1]) das mit dem Borneol die gleiche empirische Zusammensetzung zeigende **Diallylisopropylcarbinol.** Die Darstellung geschah entsprechend der des Diallylpropylcarbinols[2]) aus Isobuttersäureäthylester und Jodallyl. Das so erhaltene Carbinol ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlich säuerlichem Geruche. Es siedet bei 182—185°; sein spec. Gew. bei 0° ist = 0,8647; bei 20° = 0, 8512; der Ausd.-Coeff. für 1° zwischen 0° und 20° = 0,00079. In Wasser ist es unlöslich, beim Stehen an der Luft scheint eine Oxydation stattzufinden. Chromsäuregemisch gibt neben etwas Kohlensäure hauptsächlich Essigsäure.

MEHRSÄURIGE ALKOHOLE.

Durch Eintragen von Natrium in Stücken in ein Gemisch von Methylenchlorür (Darstellung s. pag. 138.) mit absolutem Alkohol und Erhitzen am Rückflusskühler, erhielt W. H. Greene[3]) den **Dioxyäthylmethylenäther.** Derselbe findet sich in dem unter 78° übergehenden Theil des Reactionsproducts und wird durch Ausschütteln mittelst einer Chlorcalciumlösung und wiederholtes Fractioniren rein erhalten. Er ist eine farblose Flüssigkeit von starkem und angenehmem Geruch, der an den des Kay'schen dreibasischen Ameisenäthers erinnert. Sein spec. Gew. bei 0° ist 0,851; er siedet unter 769 Mm. bei 89° (corr.). In Wasser ist er wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Als **Isäthionsäureamid** $\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH^2SO^2NH^2 \end{matrix}$ hat bekanntlich Seyberth[4]) eine aus isaethionsaurem Ammoniak beim Erhitzen auf 230—240° sich bildende Substanz $C^2H^7NSO^3$ (perlglänzende Blättchen, Schmelzpunkt 190—193°) bezeichnet. F. Carl[5]) hat dieselbe einer erneuten Untersuchung unterworfen und erkannt, dass sie keineswegs ein Amid ist, vielmehr das Ammoniaksalz einer neuen Säure, der *Diisaethionsäure* $O\begin{matrix} \diagup CH^2\text{-}CH^2SO^3H \\ \diagdown CH^2\text{-}CH^2SO^3H \end{matrix}$ (alkohol. Anhydrid der Isaethionsäure), darstellt. Beim Kochen des reinen (bei 196—198° schmelzenden) Salzes mit Barythydrat entsteht diisaethionsaurer Baryt $C^4H^8S^2BaO^7 + H^2O$, prismatische Tafeln, mono- oder triklin, in 979 Thln. Alkohol von 14° [isaethions. Baryt in 16 Thln.]

1) Ann. Ch. 197, 70. Berl. Ber. 12, 689. Bull. soc. chim. 31, 199.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 162.
3) Compt. rend. 89, 1077.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 254.
5) Berl. Ber. 12, 1604.

löslich. — Als Nebenprodukt wird erhalten ein sehr hygroskopisches Salz $C^4H^{13}S^2NO^7$.

Durch *Einwirkung von Schwefelsäure auf mehrsäurige Alkohole* waren zwar schon frühe Aetherschwefelsäuren erhalten worden, aber dieselben entsprachen dem Sättigungswerth der Alkohole nicht. Peter Claesson [1]) hat nun die von ihm mit Vortheil bei der Darstellung der Aethersäuren einsäuriger Alkohole (pag. 133.) benützte Chlorsulfonsäure auf die mehrsäurigen Alkohole und selbst auf die Kohlehydrate (s. diese) einwirken lassen und so Aethersäuren erhalten, die der »Säurigkeit« der Alkohole entsprechen. Die concentrirten wässrigen Lösungen der Säuren zersetzen sich allmählich unter Abgabe von Schwefelsäure und Bildung von Säuren niederern Sättigungsgrades. Beim Erwärmen der verdünnten Lösungen regeneriren sich die Alkohole. Die Salze sind theils amorph und äusserst leicht löslich, theils krystallisirbar und dann meist sehr schwer löslich. **Glycoldischwefelsäure**, $C^2H^4(SO^4H)^2$, aus 1 Mol. Glycol und 2 Mol. Chlorsulfonsäure unter Abkühlung erhalten, ist eine dicke, farblose Flüssigkeit, unlöslich in Aether, die nicht krystallisationsfähig ist und bei 160° sich zersetzt. Das Bariumsalz, $C^2H^4(SO^4)^2Ba + 2H^2O$ bildet kleine verfilzte Nadeln. Das Kalisalz krystallisirt wasserfrei in silberglänzenden, dünnen Prismen, ähnlich das Bleisalz; die andern Salze krystallisiren nicht. **Glycerintrischwefelsäure**, $C^3H^5(SO^4H)^3$, wird erhalten durch Eintragen von Glycerin in Chlorsulfonsäure. Sie bildet kleine glänzende Prismen, die im Exsiccator von Mutterlauge befreit eine schneeähnliche Masse darstellen. Sie löst sich unter starker Wärmeentwicklung in Wasser; diese Lösung gibt beim Neutralisiren mit Bariumcarbonat ein Salz, das durch Alkohol als weisses, sandiges Pulver gefällt wird. Die wässrige Lösung der Säure geht nach kurzer Zeit in die sehr ähnliche Glycerindiätherschwefelsäure, $C^3H^5OH(SO^4H)^2$, über. Beim Auflösen von Erythrit in Chlorsulfonsäure bildet sich **Erythrittetraschwefelsäure**, die als schneeweisse Masse von kleinen prismatischen Krystallen erhalten wird. Die Säure ist sehr zerfliesslich; ihre Lösung gibt mit Kalihydrat ein in wasserklaren, sechsseitigen Tafeln krystallisirendes Salz $C^4H^6(SO^4K)^4 + 4H^2O$. Es ist in warmem Wasser leicht löslich, in kaltem fast unlöslich; bei 100° verliert es sein Wasser. Das völlig unlösliche Bariumsalz, $C^4H^6(SO^4)^4Ba^2 + 4H^2O$, kann durch Vermischen der warmen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbarium in deutlichen Prismen erhalten werden, die

1) J. pr. Ch. [2], **20**, 1. Berl. Ber. **12**, 1719.

auch in Säuren unlöslich sind. **Mannithexaschwefelsäure**, durch Lösen von Mannit in Chlorsulfonsäure unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten, kann nicht aus ihrer Lösung als solche abgeschieden werden. Das Bariumsalz $C^6H^8(SO^4)^6Ba^3 + 5H^2O$, fällt erst durch Alkohol aus seiner Lösung als Oel aus, das bald zu unlöslichen Krystallkörnern erstarrt. Das Kalksalz ist ein amorphes, zerfliessliches, weisses Pulver. Das Drehungsvermögen der Säure und ihrer Salze ergab sich als $[\alpha]_D = +24^0 6'$ bis $+25^0 6'$. Bei 2tägigem Stehen oder beim raschen Auflösen in Wasser enthält die Lösung Mannittetraschwefelsäure, deren Salze amorph und hygroskopisch sind; $[\alpha]_D = +9^0 9'$. **Dulcitanpentaschwefelsäure** bildet sich beim Auflösen von Dulcit in Chlorsulfonsäure. Das Barytsalz $C^6H^7(SO^4Ba)^5 + 3H^2O$, ist ein hygroskopisches Pulver, dessen Lösung optisch inactiv ist. Die Aetherschwefelsäuren können somit nach dem Claesson'schen Verfahren analog den Acetaten zur Bestimmung der mehrsäurigen Alkohole verwendet werden.

Einige neue *Aether der* **dreibasischen Ameisensäure** hat Alfred Deutsch [1]) dargestellt und beschrieben. Er modificirte die von Ladenburg und Wichelhaus [2]) gegebene Vorschrift zur Darstellung des Orthoameisensäureäthyläthers dahin, dass er das Natrium in kleinen Mengen in ein mit Aether verdünntes Gemisch des entsprechenden Alkohols mit Chloroform eintrug. 12 Thle. Chloroform auf 7 Thle. Natrium und 14 Thle. Alkohol bewiesen sich als zweckmässige Mengenverhältnisse; sämmtliche Substanzen müssen sorgfältigst getrocknet sein. Bei den höhern Alkoholen der Reihe wurde die Reaction durch Erwärmen unterstützt. Verf. erhielt so folgende Aether: *Methyläther,* $CH(OCH^3)^3$, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, in Wasser etwas löslich und leicht entzündlich. Spec. Gew. bei 23° = 0,974; Siedp. 101—102°. Die Dampfdichte ergab 52,59 (ber. 53.). *Aethyläther,* $CH(OC^2H^5)^3$, Siedp. 145—147°; er zeigte alle von frühern Forschern angegebene Eigenschaften. *Propyläther,* $CH(OC^3H^7)^3$, mit Wasser nicht mischbar, mit nicht leuchtender Flamme verbrennend. Siedp. 196—198°; spec. Gew. bei 23° = 0,879; Dampfdichte gef. 95,64; ber. 95. *Isobutyläther,* $CH(OC^4H^9)^3$, farblose, ziemlich schwer bewegliche Flüssigkeit, die sich mit Wasser nicht mischt und mit leuchtender Flamme verbrennt. Siedp. 220—222°; spec. Gew. bei 23° = 0,861. Die Dampfdichte ergab 114,86 statt 116. *Isoamyläther,* $CH(OC^5H^{11})^3$, farblose, ölige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von 0,864

---

1) Berl. Ber. **12**, 115.

2) Ann. Ch. **152**, 164.

spec. Gew. bei 23°, mit leuchtender Flamme brennend. Siedp. 265 bis 267°; beim Versuch der Dampfdichtebestimmung im Quecksilberdampfe trat unter Abspaltung eines farblosen Gases Zersetzung ein.

Durch Einwirkung von 1 At. Natrium (23) in Form von Amalgam auf 1 Mol. (92) Glycerin und trockne Destillation des gummiartigen Reductionsproduktes erhielt A. Belohoubek[1]) neben beträchtlicher Gasentwicklung und einer leichten, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, eine wässrige Lösung von **Propylenglycol.** Dasselbe ging bei 180—190° über und betrug etwa 16 % der theoretischen Ausbeute. Analyse, Dampfdichte, spec. Gew. und Siedp., sowie Darstellung von Derivaten bestätigten die Bildung dieses Körpers. Bei Anwendung von Natriumhydroxyd an Stelle des Amalgams wurde nahezu die gleiche Ausbeute erzielt. Diese Reaction ist wie die Tollens'sche eine Desoxydation eines mehrwerthigen Alkohols und gestattet, von mehrwerthigen Alkoholen zu minderwerthigen von gleichem Kohlenstoffgehalt zu gelangen.

Pinakon aus Tetramethyläthylen s. pag. 144.

Hexylenglycol, erhalten durch Sättigen von Diallyl mit Jodwasserstoff und Zersetzen des Jodürs mit essigsaurem Silber, Destillation und Behandeln des zurückbleibenden Diallyldiacetats mit Barytwasser, siedet nach W. Sorokin[2]) bei 219—220° (745,2 Mm. bei 0°), während Wurtz 212—215° angibt. Die Dichte des Glycols ist nach Wurtz bei 0° = 0,9638, nach S. = 0,9604 bei 24°; der Ausdehnungs-Coeff. zwischen 0° und 24° = 0,00064. Die Oxydation mit Chromsäure liefert CO^2 und Essigsäure (s. auch pag. 148.). Eine ausführliche Zusammenstellung seiner Arbeiten über **Glycerinderivate** gibt M. Hanriot[3]). Ueber die Einzelheiten wurde in früheren Jahrgängen[4]) dieses Berichtes bereits referirt. (S. auch Epichlorhydrin.)

Die Wirkung des Glycerins auf Metalloxyde ist eine reducirende und gleichzeitig eine lösende. Sie lässt sich in einzelnen Fällen in der analytischen Chemie anwenden, so zur Trennung von Cadmium und Kupfer, von denen nur das letztere nach der Fällung mit Aetznatron durch Glycerin gelöst wird. Lösungen von Eisen-, Aluminium- und Chromsalzen werden bei Gegenwart von Glycerin durch Ammoniak nicht gefällt. Die durch Natriumhypochlorit gefällten

1) Berl. Ber. **12,** 1872.
2) Bull. soc. chim. **31,** 72.
3) Ann. chim. phys. [5], **17,** 62—119.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 164, 166, 224; 1877, 201.

schwarzen Oxyde von Kobalt und Nickel verhalten sich gegen Glycerin verschieden, indem letzteres beim Kochen auf Zusatz von Glycerin unter Reduction zu Oxydul gelöst wird, während ersteres unverändert bleibt. — Pharm. J. and Transact. [3], Nr. **466,** 988; ohne Nennung des Autors [1]).

Durch Entziehung von HCl aus dem Monochlorhydrin erhielt Hanriot [2]) **Glycid.** 40 gr. Monochlorhydrin werden in 50 gr. Aether gelöst und allmälig 28 gr. gepulverten Aetzbaryts zugefügt. Die Reaction ist sehr lebhaft; die rückständige Masse wird mit Aether ausgezogen und das Glycid durch Abdampfen gewonnen. Es bildet eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, von süsslichem Geschmack, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Das spec. Gew. ist 1,165, der Siedp. = 157° unter normalem Druck. Es hat, sobald es nur eine kleine Menge Glycerin enthält, grosse Neigung, sich bei der Destillation zu polymerisiren; mit Wasser zersetzt es sich rasch zu Glycerin, weniger schnell mit Alkohol. Mit sehr verdünnten Säuren liefert es die entsprechenden, einfachen Ester des Glycerins. So liefert Salpetersäure, die mit dem zehnfachen Gewichte Wasser verdünnt ist, das *Mononitroglycerin*. Dasselbe ist eine gelbliche, dicke Flüssigkeit, in Wasser und Alkohol löslich, wenig löslich in Aether. Es lässt sich nicht destilliren, indem beim Erhitzen unter Ausstossung weisser Dämpfe freiwillige Entzündung eintritt. Durch Stoss scheint es nicht zu explodiren. In ähnlicher Weise wurden die Verbindungen mit Salzsäure und Essigsäure erhalten, und es ist somit in der beschriebenen Reaction ein neuer Weg gefunden, um zu den Aethern des Glycerins zu gelangen.

Bei der Darstellung des *Dichlorhydrins* nach dem Verfahren von Hübner und Müller [3]) durch Sättigen einer Mischung von Glycerin und Eisessig mit Salzsäuregas entsteht nach Carl Portius [4]) nur das bei 176° siedende Dichlorhydrin, nicht aber ein zweites, bei 182—184° siedendes, wie H. und M. angeben. Die Nebenproducte enthalten kein Acetodichlorhydrin und Acetochlorhydrin, sondern Monacetin.

Durch Einwirkung von *Brom auf Dichlorhydrin* auf dem Wasserbade erhielten E. Grimaux und P. Adam [5]) ein Reactionsproduct, dessen über 100° übergehende Antheile mit Eiswasser schön

1) Ref. in Arch. Pharm. [3], **15,** 277; vgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1877, 166.
2) Compt. rend. **88,** 387.
3) Ann. Ch. Ph. **159,** 170.
4) Jen. Zeitschr. **13,** 54.
5) Bull. soc. chim. **32,** 13.

krystallisirende Hydrate bildeten. Die Krystalle erwiesen sich in jeder Hinsicht identisch mit dem von Wolf und Carius erhaltenen und von letzterem als solches beschriebenen Hydrat des Dichlordibromacetons, $CBr^2Cl_CO_CH^2Cl + 4H^2O$. Sie schmelzen bei 55—56° und destilliren bei 2 cm Druck theilweise unzersetzt zwischen 140 und 150°; entgegen den Angaben Wolf's sind sie luftbeständig und nicht zerfliesslich. Diese Einwirkung des Broms auf Dichlorhydrin ist analog der auf den Isopropylalkohol, die Friedel das gebromte Aceton lieferte.

Zur Aufklärung der *Structur des* **Epichlorhydrins** liess Maurice Hanriot[1]) Phosphorchlorür auf dasselbe einwirken. Wenn die von Berthelot angenommene Formel $CH^2Cl_C_CH^2OH$ richtig war, so musste durch Substitution des alkoholischen Hydroxyls ein *Isoallylendichlorid* $CH^2Cl_C_CH^2Cl$, entstehen, während die Reboul'sche Formel $CH^2Cl_CH_CH^2$ keine Einwirkung erwarten lässt.
\O/
In der That bildete sich nur ein bei 133—140° (10 cm Druck) siedendes Additionsprodukt $C^3H^5OCl \cdot PCl^3$, das durch kochendes Wasser rasch wieder in Epichlorhydrin und phosphorige Säure zerlegt wurde, während sich keine Spur der Isoallylenverbindung gebildet hatte. Somit hat die Reboul'sche Formel die grössere Wahrscheinlichkeit für sich. Mit der Constitution des Epichlorhydrins beschäftigt sich ferner eine Arbeit von Carl Portius[2]). Derselbe stellte das Epichlorhydrin nach dem Laufer'schen[3]) Verfahren dar, indem Dichlorhydrin (s. dieses) mit Aetznatron zersetzt wurde. Zunächst wurde die Einwirkung von Natriumamalgam mit Wasser auf Epichlorhydrin versucht, um so durch Substitution des Cl durch H zu einem Allylalkohol zu gelangen. Es wurde neben Allylalkohol und Isopropylalkohol noch Glycerin und Polyglycerine erhalten, letztere offenbar Producte der Einwirkung des entstandenen Natriumhydroxyds auf unverändertes Epichlorhydrin. Als Product der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Epichlorhydrin erhielt auch P. ein Additionsproduct, in Uebereinstimmung mit Hanriot (s. ob.), doch gibt er als Zersetzungsproducte beim Zusammenbringen mit Wasser neben phosphoriger Säure und Salzsäure Dichlorhydrin an. Ein ebenfalls hierbei entstehender unlöslicher, öliger Körper $C^6H^{10}Cl^3O^3$ ist, wie eine Nachschrift von A. Geuther sagt, offenbar noch nicht rein dargestellt, desshalb vorläufig nicht zu identificiren. Durch

1) Bull. soc. chim. 32, 547, 550. Ann. chim. phys. [5], 17, 117.
2) Jen. Zeitschr. 18, 54.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 149.

Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin erhielt M. Hanriot [1]) einen gelben, äusserst indifferenten Körper $C^6H^{10}O^2 + 2NaCl$, der sich von dem Kochsalz durch Waschen nicht befreien lässt. Lässt man die Reaction in der Kälte vor sich gehen, so erhält man eine in Wasser lösliche Masse, die beim Verdunsten im Vacuum Kochsalzkrystalle und ein Oel $C^6H^{10}O^2$ von süssem Geschmack liefert, das H. für das Anhydrid eines vieratomigen Alkohols hält. M. Breslauer [2]) hat die Versuche v. Gegerfelt's [3]) über die Einwirkung von Kaliumacetat auf Epichlorhydrin wiederholt und im Wesentlichen dasselbe Resultat erhalten, nämlich die Bildung von Essigsäureepihydrinester, $C^3H^5O_O_C^2H^3O$. Derselbe siedet bei 168—169°; mit Alkohol und Aether mischt er sich, in Wasser ist er unlöslich. Sein spec. Gew. bei 20° ist 1,129. Er wirkt stark reducirend; so scheidet er aus ammoniakalischer Silberlösung Silber ab. Als Nebenproduct bei der Reaction entsteht ein bei 258—261° siedendes Oel, das Br. für den polymerisirten Ester, v. G. für Glycerintriacetin hält. Br. fand das spec. Gew. des Polymeren = 1,204 bei 20°, während das des Triacetins = 1,174 gefunden wurde; durch Verseifen erhielt er Diglycid, $(C^3H^5O_OH)^2$. v. Richter [4]) hatte durch die Einwirkung von Natriumacetat auf Epichlorhydrin Essigsäureäthylester und Polyglycide erhalten. Diese Verschiedenheit in der Reactionsweise der K- und Na-Verbindungen zeigt sich auch bei der Einwirkung der kaustischen Alkalien auf den Essigsäureepihydrinester. Während bei der Anwendung von Kali nur Glycerin entsteht, liefert Natron den auch von v. Gegerfelt erhaltenen Epihydrinalkohol. Die Neigung zur Condensation in der Epihydringruppe finden wir in der Aethylengruppe bekanntlich wieder. Durch Einwirkung kochender Salpetersäure auf Epichlorhydrin erhielt V. v. Richter [5]) eine schön krystallisirende Monochlormilchsäure $CH^2Cl_CHOH_COOH$ (siehe dies.), während kalte Salpetersäure das von Henry [6]) beschriebene Chlornitro- und Chlordinitrohydrin bildet.

Die Darstellung des *neutralen Essigsäure-Glycerinäthers* gelingt nach Hermann Schmidt [7]) sehr glatt durch einfaches Kochen des Glycerins mit Eisessig. Man wendet auf 150 Gr. entwässerten Glycerins 300 Gr. Eisessig an und erhitzt 40 Stunden am Rückflusskühler zum gelinden Sieden. Schliesslich wird aus einer Retorte abdestillirt, wobei zwischen 257 und 260° fast die ganze

1) Bull. soc. chim. **32**, 547, 552.
2) J. pr. Ch. [2], **20**, 188.
3) Bull. soc. chim. **28**, 160.
4) Berl. Ber. **10**, 677.
5) J. pr. Ch. [2], **20**, 193.
6) Berl. Ber. **3**, 347.
7) Ann. Ch. **200**, 99.

Menge des Products übergeht. Durch Auflösen in Wasser und Ausschütteln mit Aether erhält man das Triacetin als farblose, bei 267—268° siedende, in 5,6 Thln Wasser von 27° klar lösliche Flüssigkeit.

Eine Anleitung zur Darstellung des *Nitroglycerins* im Grossen gibt C. Kurtz[1]).

Die Bildung von *Triäthylglycerin* beim Erhitzen von Acroleïn mit absolutem Alkohol und Essigsäure, wie sie von Alsberg angegeben wurde, konnte Tawildaroff[2]) nicht beobachten. Derselbe studirt gegenwärtig die Einwirkung von Kalk und von Zinkchlorid auf Glycerin.

Zur Darstellung von **Nitromannit** in grösserer Menge empfiehlt N. Sokoloff[3]) folgende Variation des Stenhouse'schen Verfahrens. 1 Thl. (bis 400 gr) des zerriebenen Mannits werden mit 5 Thln. abgekühlter Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. übergossen. Zu der Lösung werden in einem durch Schnee gekühlten Gefäss unter Umrühren 10 Thle. käuflicher Schwefelsäure gegeben. Der erhaltene Brei wird durch Absaugen auf einem Asbestfilter von der Flüssigkeit befreit und schliesslich das Produkt mit heisser Sodalösung gewaschen. Umkrystallisiren aus Alkohol liefert den Nitromannit rein in langen weissen Nadeln. Er schmilzt bei 112—113° und erstarrt wieder bei 93°; im krystallisirten Zustande hat er ein spec. Gew. von 1,604 bei 0°, im geschmolzenen von 1,446, 1,503 und 1,537. Diese Schwankung soll von der Art der Abkühlung abhängig sein. Beim Berühren mit einem glühenden Drahte oder einer Flamme findet nur ein Schmelzen, keine Verbrennung statt.

Verf. hat ferner einige Versuche über die Explosionsfähigkeit des Nitromannits angestellt. Die Explosion erfolgt durch Schlag, ferner durch Knallquecksilber, Kaliumpikrat oder chlorsaures Kalium. Freiliegender Nitromannit detonirt nur »unter dem Einflusse« des explodirenden Diazobenzolnitrats, woraus S. den Schluss zieht, dass die Explosion des Nitromannits durch einen bestimmten Ton (?) hervorgerufen wird.

SÄUREN, ALDEHYDE UND KETONE DER FETTREIHE.

ALLGEMEINES.

In einer längeren Abhandlung »Neue **Synthese von Kohlenstoffsäuren**« beschreibt A. Geuther[4]) eine grössere Anzahl z. Th.

1) Dingl. pol. J. **234**, 389.
2) Berl. Ber. **12**, 1487.
3) Berl. Ber. **12**, 688 u. 698.
4) Jen. Zeitschr. **13**, Suppl.heft. I 44.

mit O. Fröhlich [1]) und A. Loos [2]) ausgeführten Versuche. Es wurde untersucht die Einwirkung von CO auf die alkoholfreien Natriumalkoholate des Aethyl-, Methyl- und Amylalkohols bei höherer Temperatur (160 — ca. 200°). Aus CO und Natriumäthylat entstanden Ameisensäure, Essigsäure und relativ mehr Propionsäure. Natriummethylat lieferte Essigsäure; Natriumamylat neben Amylalkohol Valeriansäure und eine bei 268—270° übergehende Säure $C^{10}H^{18}O^2$ isomer mit *Amydecylensäure* [3]); Vrf. nennen sie Amylenvaleriansäure. In der zweiten Abhandlung werden die Bedingungen genauer beschrieben unter denen sich die Säure $C^{10}H^{18}O^2$ bildet. Zur Erforschung derselben wurde untersucht die Einwirkung von Natriumformiat auf Natriumvalerianat (bei 160° und 200° keine Zersetzung), von Natriumformiat auf Natriumamylat, von Natronhydrat, Natriumformiat und Natriumamylat, von CO auf Natriumamylat und NaOH. Hierbei entsteht ein Keton *Butyl-Valeron* oder wahrscheinlicher *Amyl-Valeron* (Sdp. 208—209°), ferner ein *Amenyl-Valeron* oder *Butenyl-Butyl-Valeron* (Sdp. 279—285°) und Amylenvaleriansäure. Bei Einwirkung von CO auf ein Gemenge von Natriumamylat und Natriumvalerianat bei 160° entstand dasselbe Keton und neben Amylenvaleriansäure noch eine bei 300 bis 306° siedende Säure *Diamylenvaleriansäure*, $C^{15}H^{26}O^2$. Der dritte Theil der Abhandlung enthält die Beobachtungen über die Einwirkung von CO auf Gemenge von Alkoholaten und Natriumsalzen. Die Reactionen verliefen in ähnlicher Weise, wie bei den früheren Versuchen, es entstehen Säuren und Ketone. CO, Natriumäthyl und Natriumacetat geben *normale Buttersäure*, *Diäthylessigsäure* (Sdp. 190—195°), *Triäthenylbuttersäure*, $C^{10}H^{14}O^2$, Sdp. ca. 260° und *Mesitylensäure*; von Ketonen entstandenen *Propyldiäthylmethylketon*, $C^3H^7\text{_CO_}CH(C^2H^5)^2$, Sdp. 180—190° und *Diäthylmethyltriäthenylpropylketon*; $(C^2H^5)^2CH\text{_CO_}C^3H^4(C^2H^3)^3$, Sdp. 280 bis 300°. CO, Natriummethylat und Natriumacetat gaben Propionsäure und eine als *Pentamethylpropionsäure* bezeichnete, bei 210—230° siedende Säure. Im Zusammenhang mit diesen Versuchen stehen solche über das Verhalten von Zinkstaub auf Gemisch von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 240—250°. Es entstanden auch norm. Buttersäure, Diäthylessigsäure und Mesitylensäure. CO, Natriumäthylat und NaOH gaben etwas Buttersäure, viel *Ameisensäure* und kaum etwas Keton. CO und NaOH geben viel *Ameisensäure*

1) ib. 46. 53. 59. 66.
2) ib. 72.
3) S. auch Jahresber. f. r. Ch. 1877, 195.

und etwas Essigsäure. CO, C^2H^4 und NaOH geben etwas Propionsäure, die grösste Menge Aethylen hatte aber nicht gewirkt. CO und Natriumphenylat wirkten nicht auf einander. CO, Natriumäthylat und Natriumvalerianat gaben *Oenanthylsäure* (Aethyl-isopropylessigsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^3H^7}{C^2H^5} > CH_COOH$) Sdp. ca. 220°, kohlenstoffreiche Säuren der Oelsäurereihe und eine Reihe an Wasserstoff noch ärmerer Säuren unter denen *Aethyl-diäthenyl-isopropylessigsäure*, Sdp. 270—280°; ferner *Aethyl-triäthenyl-isopropylessigsäure*, Sdp. 280—300°; sowie *Aethyl-octäthenyl-isopropylessigsäure*, Sdp. über 360°. Nebenbei entstandene Ketone: *Aethyl-isobutylketon*, Sdp. 132—134°; ferner $C^{15}H^{30}O$, Sdp. 163—168°; $C^{23}H^{40}O$, Sdp. 200 bis 210°; $C^{27}H^{44}O$, Sdp. 240—260°.

Als **Lactone** bezeichnet R. Fittig[1]) eine Gruppe von Verbindungen, von welcher einzelne Vertreter schon seit langer Zeit bekannt sind, deren eigenthümliche Bildungsweise und Eigenschaften aber erst durch die neuere Untersuchung Fittig's und seiner Schüler an Interesse gewonnen haben. Die Lactone sind innere, esterartige Anhydride von Oxysäuren. Derartige Anhydride sind — vielleicht mit Ausnahme des complicirteren, von Heintz vor Kurzem[2]) als Amidotrimethylbutilactid beschriebenen Körpers — in der Milchsäurereihe bisher nicht bekannt. Allerdings wurde früher und wird theilweise auch noch heute das gewöhnliche *Lactid* als ein solches Anhydrid angesehen, und Fittig hat selbst wiederholt den Namen »lactidartige Anhydride« für das Cumarin, die Terebinsäure und einige Abkömmlinge der Piperinsäure gebraucht, allein mit Unrecht. Das Lactid hat mit diesen Körpern Nichts gemein, es ist nicht $CH^3_CH\left\langle \genfrac{}{}{0pt}{}{O}{CO} \right.$, sondern $CH^3_CH\left\langle \genfrac{}{}{0pt}{}{O_CO}{CO_O} \right\rangle CH_CH^3$, d. h. ein aus 2 Mol. Milchsäure gebildeter Ester. Bekanntlich hat Henry[3]) schon aus der Dampfdichte des Lactids den Schluss gezogen, dass demselben die verdoppelte Molecularformel zukomme, und »wenn diese Versuche auch keine unbedingte Beweiskraft hatten, weil die Bestimmung bei 185°, also weit unter dem Siedepunkt des Lactids ausgeführt wurden und Henry nicht den Nachweis geliefert hat, dass der Lactiddampf bei dieser Temperatur sich schon wie ein vollkommenes Gas verhält«, so zeigt doch ein Vergleich des aus der Terebinsäure erhaltenen Körpers (s. bei Benzterebinsäure) mit dem Lactid auf das Deutlichste, dass

1) Ann. Ch. **200**, 61, 94.
2) Ann. Ch. **189**, 231; **192**, 329 u. 339.
3) Berl. Ber. **7**, 753.

die beiden Verbindungen unmöglich gleich constituirt sein können. Das Lactid siedet erst bei 255° unter theilweiser Zersetzung, die neue Verbindung siedet 50° niedriger und destillirt völlig unzersetzt. Eine solche Thatsache würde ohne alle Analogie sein, wenn die neue Verbindung wirklich das Homologe des Lactids mit der doppelten Anzahl von Kohlenstoffatomen wäre. Noch grössere Verschiedenheiten aber zeigen sich im chemischen Verhalten. Das Lactid zieht schon aus der Luft Wasser an und verwandelt sich damit zurück in Milchsäure, die neue Verbindung löst sich unverändert in Wasser, lässt sich unverändert mit Wasser destilliren und aus der wässerigen Lösung sogar mit kohlensaurem Kalium abscheiden, ohne dass die Anhydridbildung gelöst wird. Es ist wünschenswerth, für diese Gruppe von Verbindungen, deren bis jetzt einfachster Repräsentant der im Vorstehenden beschriebene Körper ist, eine allgemeine Bezeichnungweise zu haben, und da der Name »Lactide« nicht anwendbar ist, weil dann das Lactid κἀτ' ἐξοχὴν kein Lactid sein würde, so schlägt R. F. als Gruppenbezeichnung den Namen »*Lactone*« vor. Bisher waren in der Fettkörpergruppe nur Lactone von zweibasischen Säuren, nämlich die *Paraconsäure* (Lacton der Itamalsäure), die *Terebinsäure* (Lacton der Diaterebinsäure), die *Aconsäure* (Lacton der Oxyitaconsäure) und die *Muconsäure* (Lacton der Oxyhydromuconsäure) bekannt. In der aromatischen Gruppe ist das *Cumarin* der Hauptrepräsentant der Lactone. Es gehört hierher ferner das *Umbelliferon*, das *Phtalid* von Hessert, das *Orthobenzhydrylbenzoësäureanhydrid* von Zincke, das sogenannte *Oxycamphersäureanhydrid* von Wreden, das *Santonin* von Cannizzaro. Dagegen scheint das Salicylid nicht in die Gruppe der Lactone zu gehören, sondern eine dem Lactid entsprechende Verbindung zu sein. Eine charakteristische Eigenschaft der Lactone ist, dass sie beim Erhitzen mit starken Basen die Salze der entsprechenden Oxysäuren geben. Im Zusammenhang mit theoretischer Betrachtung über die Bromwasserstoffadditionsproducte ungesättigter Säuren entwickelt R. F. auch seine Ansicht über die Lactonbildung. Wie Fittig früher der Terebinsäure die Formel

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\rangle CH_\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{C}}H_\underset{\displaystyle CO}{\underset{|}{C}}H_COOH,$$

gegeben, welche Säure er nunmehr als ein Lacton (resp. Lactonsäure) betrachtet, so glaube er, dass auch in allen anderen Lactonen CO und O, die untereinander in Verbindung stehen, an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden seien. Er macht darauf aufmerksam, dass man keineswegs annehmen dürfe,

die Bildung der Lactone der aromatischen Reihe beruhe lediglich darauf, dass die Lactone Orthoverbindungen seien. Für das Zustandekommen von Lactonen müssen noch andere Bedingungen erfüllt sein, die man bis jetzt noch nicht kenne und über welche unsere heutigen Structurformeln auch vielleicht niemals werden Aufschluss geben können. R. F. erinnert daran, dass die aus Cumarin von Williamson dargestellte *Cumarinsäure* ein Methylderivat gebe, welches nicht identisch mit der von Perkin aus dem Methylsalicylaldehyd erhaltenen *Methyl-o-cumarsäure* sei, wohl aber beim Erhitzen in diese übergehe. (Umgekehrt geht Acetyl-o-cumarsäure beim Erhitzen in Cumarin über [1]), während die aus der Acetyl-o-cumarsäure dargestellte o-Cumarsäure kein Cumarin gibt.) Aehnliche Verhältnisse bietet Santonin dar. Dieses ist das Lacton der Santoninsäure, welche isolirt werden kann, aber äusserst leicht in Santonin und H^2O zerfällt; bei längerem Kochen mit Barythydrat geht die Santoninsäure in die isomere Santonsäure über, welche sehr beständig ist und in jeder Beziehung der o-Cumarsäure gleicht.

Folgende **Methylester** hat G. W. A. Kahlbaum [2]) dargestellt:

	Sdp.	Spec. Gew. Reducirt auf Wasser von 4°.	Brechungsindex für Hα	Na	Hβ	Hγ
Methylester der Propionsäure	79,5°	0,9578	1,3792	1,3812	1,3858	1,3897.
» » » α-Chlorpropions.	132,5°	1,0750	1,4206	1,4230	1,4282	1,4328.
» » » Buttersäure	101,0°	0,9475	1,5227	1,5253	1,5318	1,5808.
» » » Crotonsäure	120,7°	0,9806	1,4107	1,4318	1,4221	1,4293.
» » » Chlorcrotonsäure	160,8°	1,0933	1,4560	1,4589	1,4676	14749.

Der Ester der α-Chlorpropionsäure wurde dargestellt nach dem von Brühl [3]) für die Darstellung des Aethylesters angegebenen Verfahren, die andern Ester durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholischen Lösungen der reinen Säuren.

Die Ausführung der **Acetylbestimmung** in Essigestern mit Hülfe von Magnesia beschreibt Hugo Schiff [4]) genauer.

Ueber **Sheabutter** berichtet C. Deite [5]).

F. W. Clarke [6]) theilt die Resultate einiger *spec. Gewichtsbestimmungen* mit. Er fand:

Manganoxalat, MnC^2O^4, 2,453 bei 20,7°. 2,422 bis 2,457 bei 21,7°.

Kobaltoxalat, CoC^2O^4, 2,325 bei 19°. 2,296 bei 20,5°.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 426.
2) Berl. Ber. **12**, 343.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 158.
4) Berl. Ber. **12**, 1531; Gaz. ch. it. **9**, 519.
5) Dingl. pol. J. **231**, 168.
6) Berl. Ber. **12**, 1398.

Nickeloxalat, NiC^2O^4, 2,235 bei 18,5°. 2,218 bei 19°. 2,228 bei 19,5°.

Zinkoxalat, ZnC^2O^4, 2,582 bei 17,5°. 2,547 bei 18,3°. 2,562 bei 24,5°.

Cadmiumoxalat, CdC^2O^4, 3,310 bei 17°. 3,320 bei 18°.

Zinnoxalat, SnC^2O^4, 3,558 bei 18°. 3,576 bei 22,5°. 3,584 bei 23,5°.

Oxalsäure, $H^2C^2O^4+2H^2O$, 1,653 bei 18,5°.

Cadmiumformiat, $Cd(CHO^2)^2+2H^2O$, 2,421; 2,428; 2,438 bei 20°.

Zinkformiat, $Zn(CHO^2)^2+2H^2O$, 2,157; 2,158 bei 21,3°.

Cadmiumbariumformiat, $(BaCd)C^2H^2O^4$ [?], 2,724 bei 19°. 2,742 bei 20,3°.

Ammoniumcitrat, $(NH^4)^2HC^6H^5O^7$, 1,483 bei 20°. 1,479 bei 22°. 1,468; 1,486 bei 22,5°.

Natriumcitrat, $Na^3C^6H^5O^7+5\frac{1}{2}H^2O$, 1,857 bei 23,5°. 1,859 bei 24°.

FETTSÄUREN.

Allgemeines. Loir [1]) weist darauf hin, dass die *Anhydride einbasischer Säuren* in mehrfacher Beziehung den *Aldehyden* nahestehen. Er erinnert daran, und zeigt durch Wiederholung des Versuchs, dass feuchtes Acetanhydrid durch Natriumamalgam theilweise zu Alkohol reducirt wird; er zeigt ferner, dass Acetanhydrid mit Natriumbisulfit und mit Ammoniak krystallisirende Verbindungen bildet, dass es übermangansaures Kali und salpetersaures Silber reducirt. Die Krystalle der Bisulfitverbindung sind sehr unbeständig und bilden sich nur bei 0°. Die Ammoniakverbindung ist sogar nur bei —20° beständig. Aehnliche Verbindungen hat Loir aus *Buttersäure* (welcher?) und *Valeriansäure* (welcher?) mit Natriumbisulfit dargestellt, sowie gezeigt, dass beide Säuren leicht $KMnO^4$ und Silbernitrat reduciren. Als *Acetbenzoësäureanhydrid* bezeichnet Loir den bei Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumbenzoat und als *Benzoëessigsäureanhydrid* den bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumacetat entstehenden Körper. Beide sind verschieden von einander. Sie sind syrupöse Flüssigkeiten, schwach gelblich, von angenehmem aromatischem Geruch, beim Erhitzen auf 150° zersetzen sich beide zu Acetanhydrid und Benzoëanhydrid. Gasförmige Salzsäure zersetzt das Acetbenzoësäureanhydrid zu Benzoylchlorid und Essigsäure, das andere zu Acetylchlorid und Benzoë-

1) Compt. rend. **88**, 812; Bull. soc. chim. **32**, 164; Ann. chim. phys. [5], **18**, 125.

säure. Auch gegen Chlor zeigen sie verschiedenes Verhalten. Acetbenzoësäureanhydrid gibt erst bei 170° eine Reaction und liefert Monochloressigsäure und Benzoylchlorid, das andere schon bei 140° Monochlorbenzoësäure und Acetylchlorid. Beide Anhydride geben mit Natriumbisulfit bei 0° krystallinische Verbindungen. Loir hält sich auf Grund dieser Versuche für berechtigt anzunehmen, dass »verschiedene einbasische Säuren sich verhalten wie Alkohol-Aldehyde.«

R. Fittig und G. C. Thomson[1]) haben das Verhalten einiger *monohalogensubstituirter Säuren der Essigsäurereihe beim Kochen mit Wasser* näher untersucht. — *Monochloressigsäure* gab *Glycolsäure* (beste Darstellung; Krystallmessung siehe Abh.). — *α-Brompropionsäure* gab Aethylidenmilchsäure. — *β-Jodpropionsäure* zersetzt sich zu 9,5 % in Acrylsäure und HJ, zu 90,5 % zu Hydracrylsäure und HJ. — *α-Brombuttersäure* (aus norm. Buttersäure und Brom) gab α-Oxybuttersäure, etwas feste Crotonsäure und eine flüssige Säure, welche das vollständige Erstarren der Crotonsäure verhinderte. — *Bromisobuttersäure* gab Oxyisobuttersäure (Schmp. 80,5—81,5°) und etwas Methacrylsäure.

Ameisensäure. Die Dampfdichte der bei 105° constant siedenden Verbindungen von 2 Mol. *Ameisensäure* und 1 Mol. H^2O ist nach Arthur Calm[2]) gleich 1,24 bis 1,27. Der Dampf ist also keine Verbindung von der Moleculargrösse $[2CH^2O^2 + H^2O]$, sondern eine Mischung dreier Molecüle.

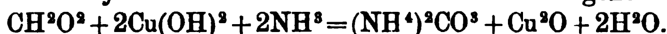
Nach Heusser[3]) krystallisiren *ameisensaures Knpfer und ameisensaures Barium* in isomorphen Mischungen zusammen. P. Friedländer[4]) hat diese Beobachtung H's bestätigen wollen, fand jedoch, dass beide Salze sich zwar zu einem Doppelsalze von der Formel $(CHO^2)^2Cu + 2(CHO^2)^2Ba + 4H^2O$, vereinigen, aber nie isomorphe Mischungen geben, indem nämlich ein diesem Verhältniss beider Salze gegenüber vorhandener Ueberschuss von Kupfersalz oder Bariumsalz stets in den bekannten monoklinen, resp. rhombischen Krystalle sich ausscheidet, während das Doppelsalz in nicht leicht verwitternden, grünlichblauen Krystallen des triklinen Systems anschiesst. Dieses Doppelsalz ist isomorph und bildet auch isomorphe Mischungen mit einem analog zusammengesetzten Doppelsalz des ameisensauren Zinks und ameisensauren Bariums, $(CHO^2)^2Zn + 2(CHO^2)^2Ba + 4H^2O$, während die beiden letzteren Salze selbst keine isomorphen Mischungen bilden können, wie diess Heusser seiner

1) Ann. Ch. **200**, 75.
2) Berl. Ber. **12**, 613.
3) Pogg. Ann. **83**, 37.
4) Groth's Zeitschr. **3**, 180.

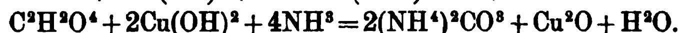
Zeit gleichfalls angegeben hatte. Die Messungen der beiden Doppelsalzkrystalle siehe Abh.

Die fast in allen Hand- und Lehrbüchern der Chemie enthaltene Angabe, dass das *ameisensaure Ammonium* beim Erhitzen auf 180° in Cyanwasserstoff und Wasser zerfalle, ist nach Rudolf Andreasch[1]) unrichtig. Es verhält sich vielmehr das Ammoniumformiat analog den Ammonsalzen der andern fetten Säuren, indem das Produkt der trockenen Destillation Formamid ist, das vielleicht in Folge von Ueberhitzung an einigen Stellen der Retorte weiter in Wasser und Blausäure zerfallen mag; doch tritt letztere bei normalem Arbeiten nur in Spuren auf.

P. Cazeneuve[2]) zeigt, dass *Ameisensäure* und *Oxalsäure* beim Erhitzen mit Kupferoxydhydrat in ammoniakalischer Lösung auf 150° sich oxydiren und zersetzen nach den Gleichungen:

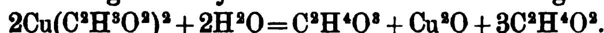


$$CH^2O^2 + 2Cu(OH)^2 + 2NH^3 = (NH^4)^2CO^3 + Cu^2O + 2H^2O.$$



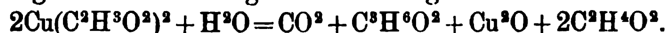
$$C^2H^2O^4 + 2Cu(OH)^2 + 4NH^3 = 2(NH^4)^2CO^3 + Cu^2O + H^2O.$$

Essigsaures Kupfer[3]) wird mit Wasser auf 200° erhitzt zersetzt unter Bildung von Glycolsäure nach der Gleichung:



$$2Cu(C^2H^3O^2)^2 + 2H^2O = C^2H^4O^3 + Cu^2O + 3C^2H^4O^2.$$

Als Nebenproduct entsteht jedoch stets etwas Kohlensäure, deren Bildung P. C. durch folgende Gleichung veranschaulicht:



$$2Cu(C^2H^3O^2)^2 + H^2O = CO^2 + C^3H^6O^2 + Cu^2O + 2C^2H^4O^2.$$

Essigsäure. Leobaldo Danesi[4]) fand, dass Essigsäure, sowie Kaliumacetat bei längerem Kochen mit Kaliumbichromatlösung theilweise unter Entwicklung von CO^2 oxydirt werden.

Zinkacetat krystallisirt, wie N. Franchimont[5]) in Uebereinstimmung mit frühern Angaben von Dibbits (Maandblad voor Naturwetenschappen 1872) und von Berthelot[6]) fand, mit zwei Mol. H^2O. Das wasserhaltende Salz schmilzt bei 235—237°, das wasserfreie bei 241—242°, bei welcher Temperatur die Sublimation beginnt. Bei einem Druck von 15 Mm. sublimirt es schon bei etwa 200° unzersetzt. Die Angabe von Völckel[7]), dass das sublimirte wasserfreie Salz leichter schmilzt als das getrocknete und die von Larocque[8]), dass das krystallisirte Salz in seinem Krystallwasser, das getrocknete bei 190—195° schmelze, ist nach F. ungenau.

1) Berl. Ber. **12**, 973; Wien. Anz. 1879, 61.
2) Bull. soc. chim. **32**, 277.
3) Compt. rend. **89**, 525.
4) Gaz. ch. it. **9**, 420.
5) Berl. Ber. **12**, 11.
6) Ann. chim. phys. [4], **30**, 190.
7) Ann. Ch. Ph. **84**, 220.
8) Recueil Soc. Pharm. 1847, 54.

Die Darstellung des *»essigsauren Chlors«* und des *»essigsauren Jods«* Schützenbergers hat B. Aronheim [1]) vergeblich versucht, obgleich er sich genau an die von Schützenberger [2]) gegebenen Vorschriften hielt. Er erhielt aus der Einwirkung von Unterchlorigsäuregas auf Essigsäureanhydrid ein Product, das beim Erwärmen auf 30°, noch rascher beim Durchleiten von Luft bei —18°, eine stete Verminderung seines Gehalts an Unterchlorigsäureanhydrid zeigte, sodass nach Ablauf einer Stunde von den theoretischen 46,03 % der Formel $CH^3_CO^2Cl$ nur noch 4,56 % übrig waren. Die zur Entscheidung der Frage, ob das »essigsaure Chlor« eine chemische Verbindung sei, angestellten Versuche ergaben ebenfalls ein negatives Resultat. Die Einwirkung von Jod auf die Chlorverbindung, ebenfalls genau nach Schützenberger's Vorschrift geleitet, lieferte Jodsäureanhydrid und Jodtrichlorid, an Stelle des erwarteten, krystallisirten $J(C^2H^3O^2)^3$. Die erhaltenen Producte waren mithin die der Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf Jod und A. glaubt, dass der Beweis für die Existenz chemischer Verbindungen von der Formel des essigsauren Chlors und Jods noch zu liefern ist. P. Schützenberger [3]) erwiedert hierauf und behauptet bestimmt die Richtigkeit seiner älteren Angaben.

Essigsäureanhydrid liefert mit Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur Acetylchlorid (A. Adrianovsky [4])). Beim schwachen Erwärmen von Acetylchlorid (4 Mol.) mit Aluminiumchlorid (1 Mol.) entwickelt sich aber nach W. Winogradoff [5]) viel Salzsäure unter Bildung einer festen Masse. Letztere entwickelt bei der Zersetzung durch Wasser Kohlensäure. Die wässerige Lösung des Zersetzungsproductes gibt ein Destillat, aus dem Kaliumcarbonat eine auf Wasser schwimmende, nach *Aceton* riechende und mit Kaliumbisulfit eine krystallisirende Verbindung liefernde, Oelschichte abscheidet.

In einer ausführlichen Betrachtung über die Bildungsweise des *Brom-Bromwasserstoff-Additionsproductes der Essigsäure* und die Rolle des HBr hierbei, kommen Carl Hell und O. Mühlhäuser [6]) zu dem, durch Versuche gestützten, Resultate, dass eine Substitution die Reaction einleitet. Hat sich einmal hiedurch Bromwasserstoff gebildet, so beginnt nun die Entstehung des Additionsproductes von $C^2H^4O^2$, HBr und Br, und wenn 8,01 % HBr vorhanden sind, kann

1) Berl. Ber. **12**, 26.
2) Compt. rend. **52**, 135; **54**, 1026.
3) Bull. soc. chim. **31**, 194.
4) Berl. Ber. **12**, 688; Bull. soc. chim. **31**, 199, 495.
5) Berl. Ber. **12**, 1486.
6) Berl. Ber. **12**, 735.

die ganze Masse erstarren. Die Reactionsgeschwindigkeit steigt bis dahin in geometrischer Progression.

Reiner Eisessig vermag nach Angabe von Carl Hell und O. Mühlhäuser[1]) unter lebhafter Wärmeentwicklung Bromwasserstoff in grosser Menge zu absorbiren. Bei 11° enthielt die Flüssigkeit 40,8—41,0 % HBr und entsprach nahezu der Formel $(C^2H^4O^2)^2HBr$. Schon beim Durchleiten von Luft gibt sie aber Bromwasserstoff ab und zwar nahezu ²/₃ ihres Gehalts. Beim Einleiten von Salzsäuregas in Eisessig wird eine stark rauchende Flüssigkeit erhalten, die bei 4° = 21,4 % HCl enthält und dieselbe beim Einleiten von Luft ebenfalls zum grössten Theile abgibt.

Die Bildung von *Additionsprodukten der Essigsäure mit Brom* hängt, wie Carl Hell und O. Mühlhäuser[2]) fanden, von der Anwesenheit von Bromwasserstoffsäure ab, die mit in die Verbindung eintritt. Sowohl beim Einleiten von HBr in ein Gemenge von Brom und Essigsäure, als auch beim Eintragen von Brom in eine mit Bromwasserstoff gesättigte Essigsäure erfolgt die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers. Bei Anwendung sehr verschiedener Brommengen entstehen doch verhältnissmässig wenige Verbindungen, die beim Aufbewahren im Kalkexsiccator nach kurzer Zeit in einen beständigen, bromreicheren Körper übergehen, für den die Analyse die Formel $(C^2H^4O^2 \cdot Br^2)^4HBr$ ergab. In den unbeständigen Verbindungen scheint der Bromwasserstoff die Rolle des Krystallwassers zu übernehmen und wie dieses bei manchen Salzen sehr locker gebunden zu sein. Das von den Verff. in einer frühern Mittheilung[3]) beschriebene Bromadditionsprodukt der Essigsäure, $C^2H^4O^2 \cdot Br^2$, erhalten durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu Brom und Essigsäure, ist wie dieselben nunmehr fanden, identisch mit dem oben erhaltenen. Die Wirkung des Schwefelkohlenstoff's bei diesem Vorgang muss wohl die Bildung von HBr sein; in welcher Weise dies stattfindet, konnte noch nicht ermittelt werden, dieselbe muss daher vorläufig »katalytisch« genannt werden. Wendet man an Stelle des Bromwasserstoffs den Chlorwasserstoff unter den gleichen Bedingungen an, so erhält man nadelförmige, prismatische Krystalle von morgenrother Farbe. Bei Gegenwart von wenig Brom sind die erhaltenen Produkte äusserst unbeständig, wählt man aber gleiche Molekulargewichte Brom und Essigsäure, so erhält man eine beständigere Verbindung $(C^2H^4O^2 \cdot Br^2)^4HCl$, die somit der des Bromwasserstoffs völlig analog ist.

1) Berl. Ber. **12**, 734.
2) Berl. Ber. **12**, 727, 732.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 175.

Monochloressigsäure, vgl. auch Sulfoharnstoff und Dimethylanilin.

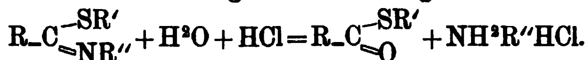
Trichloressigsaures Natrium liefert nach L. Henry[1]) bei der trocknen Destillation: CO, CO^2, $COCl^2$, Trichloracetylchlorid, also secundäre Produkte Trichloressigsäure und ihr Anhydrid, ferner als Nebenproducte C^2Cl^4 und C^2Cl^6.

Zur Darstellung des *Trichloracetylcyanids* wurden Trichloracetylchlorid und Cyansilber, Cyanquecksilber, die Doppelcyanide ohne oder mit Verdünnungsmitteln (Aether, Benzol) bis auf 250° erhitzt; stets aber resultirten nur geringe Mengen des flüssigen Cyanides, neben einem weissen, krystallinischen, bei 140° schmelzenden polymeren Cyanid. Bessere Resultate wurden mittelst des *Trichloracetylbromids* erhalten, welches durch Einwirken von PBr^3 (2 Mol.) auf Trichloressigsäure (3 Mol.) dargestellt, constant bei 139,5 bis 140° siedet (440 Gr. Trichloressigsäure geben 300 Gr. Bromid). Das Bromid besitzt einen unangenehmen, stechenden Geruch und raucht stark an der Luft. In Wasser gegossen sinkt es unter und zersetzt sich bald sehr energisch. Spec. Gew. 1,900 bei 15° (auf Wasser von 15° bezogen). Dieses Bromid reagirt mit Cyansilber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch. Bei allmähligem Zusatz von Bromid zu Cyansilber bildet sich leicht und ohne Gasentwicklung das *Trichloracetylcyanid.* Dieses ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch, die Augen stark zu Thränen reizend. Sdp. 117—119°, spec. Gew. 1,559 bei 15°. In Aether unverändert löslich: sehr hygroskopisch zersetzt es sich mit Wasser sehr energisch unter starker Wärmeentwicklung in Trichloressigsäure und Cyanwasserstoff. Conc. Kalilauge zersetzt es nur langsam unter Bildung von Cyankalium und Ammoniak. Mit wenig Wasser gibt es einen krystallinischen, noch nicht näher untersuchten Körper, der an der Luft zu einem Syrup zerfliesst. Als bei andern Darstellungen des Cyanids Trichloracetylbromid mit Cyansilber auf 150° erhitzt wurde trübte sich das durch Destillation abgeschiedene Cyanid beim Erkalten und schied in geringer Menge weisse Krystalle ab, die durch Zusatz von Wasser noch vermehrt wurden. Diese Krystalle mit Wasser gemischt und aus Aether umkrystallisirt, wobei man grosse, glänzende quadratische Tafeln erhält, die optisch zweiaxig sind und zum rhombischen System gehören, sind ein polymeres Cyanid. Schmp. 140°. Löst sich beim längeren Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Blausäure, mit Kalilauge von Ammoniak. Ver-

1) Berl. Ber. 12, 1844.

mischt man das flüssige Cyanid mit rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1,2) so bildet sich ein bei 80° schon zersetzbarer, bei 108 bis 110° unter Zersetzung schmelzender, krystallinischer, in Kalilauge unter Ammoniakentwicklung löslicher Körper $C^9Cl^6O^5H^6N^2$. In Kaliumcarbonat ist er unter Kohlensäureentwicklung löslich und wird durch Salzsäure aus dieser Lösung ausgefällt. In der von den Krystallen abfiltrirten Lösung aus Cyanid und Salzsäure wurde Salmiak nachgewiesen und eine amidartige, bei 125° schmelzende Substanz. Salzsäure von spec. Gew. 1,16 verwandelt das Cyanid bei 50—60° ziemlich glatt in *Trichloracetylcarbonsäure,* CCl^3-CO-CO^2H, welche sich neben Trichloressigsäure der wässerigen Lösung durch Aether entziehen lässt. Die Trennung beider Säuren wird durch Krystallisation ihrer Natriumsalze bewirkt. Zuerst scheidet sich das trichloracetylcarbonsaure Natrium, CCl^3-CO-COONa + $2H^2O$, in prismatischen Krystallen ab. Daraus wurde die Säure durch Schwefelsäure frei gemacht und der wässerigen Flüssigkeit durch Aether entzogen. Die freie Säure krystallisirt in kleinen Prismen, die an der Luft nicht zerfliessen und sich in Wasser leicht lösen. Schmp. 89—90°; verdunstet schon über Schwefelsäure; entwickelt beim Versuch sie zu destilliren CO^2 (V. v. Richter und P. Hofferichter [1]).

Folgende *Thiacetsäureester* haben O. Wallach und H. Bleibtreu [2]) durch Schütteln von Acetimidothioestern mit der berechneten Menge titrirter Säure dargestellt: Methylester Sdp. 95—96°; Aethylester Sdp. 115—117°, norm. Propylester Sdp. 135—137°; Isopropylester Sdp. 124—127°; Isobutylester Sdp. 148—150°. Die Reactionen verlaufen nach folgender Gleichung:



$$R\text{-}C{\scriptstyle\genfrac{}{}{0pt}{}{-SR'}{=NR''}} + H^2O + HCl = R\text{-}C{\scriptstyle\genfrac{}{}{0pt}{}{-SR'}{=O}} + NH^2R''HCl.$$

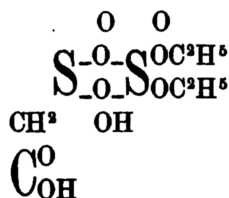
Ueber *Thioglycolsäure* und Salze derselben: R. Andreasch [3]), C. Liebermann und A. Lange [4]). Sie entsteht durch Verseifung des Sulfhydantoins und Diphenylsulfhydantoins mit $Ba(OH)^2$. Versetzt man die Lösung eines thioglycolsauren Salzes, die man etwas angesäuert hat, oder auch die Lösung der freien Säure selbst mit einem Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung (von ca. 1/10 % Fe), so bemerkt man meistens eine sehr schnell vorübergehende, indigblaue Färbung der Flüssigkeit; macht man nun mit einigen Tropfen Ammoniak die Lösung alkalisch, so tritt sofort eine dunkelrothe,

1) J. pr. Ch. [2] **20,** 195.
2) Berl. Ber. **12,** 1062.
3) Berl. Ber. **12,** 1385.
4) Berl. Ber. **12,** 1588.

in's Violette ziehende Färbung auf, die beim Schütteln der Flüssigkeit mit Luft in Folge von Sauerstoffabsorption noch intensiver wird. Setzt man zu viel Eisenchlorid zu, so tritt keine Färbung auf, sondern es fällt mit Ammoniak Eisenhydroxyd aus. R. Andreasch [1]) zeigt, dass diese Reaction der Thioglycolsäure eigenthümlich ist und dass *Thiodiglycolsäure* sie nicht gibt. Letztere Säure entstehe, wie R. A. noch weiter angibt aus monochloressigsaurem Kali und Kaliumsulfid, ohne dass sich gleichzeitig Thioglycolsäure bildet.

Nitroessigsäureäther, $CH^2(NO^2)\text{-}COOC^2H^5$. Forcrand [2]). Aus Monobromessigäther und $AgNO^3$ und Sand. Sdp. 151—152°, spec. Gew. 1,133 bei 0°. Geruch ähnlich dem der salpetrigsauren Aether. Giebt bei der Reduction Glycocoll (siehe dies).

Eine *Diäthyl-essig-dischwefelsäure* hat G. Laube [3]) unter der Leitung von A. Geuther dargestellt. Ihr Natriumsalz entstehe beim Zusammenreiben von sulfoessigsaurem Natrium mit überschüssigem saurem schwefelsaurem Natrium und Digestion dieses Gemenges mit absolutem Alkohol. Das diesem Natriumsalz entsprechende Bariumsalz krystallisirt in grossen, farblosen, monoklinen Tafeln, die in der etwa gleichen Menge kalten Wassers löslich sind. Durch doppelte Umsetzung sollen sich daraus Salze anderer Metalle darstellen lassen. Letztere sind alle sehr leicht löslich. Das Bariumsalz hat die empirische Formel $C^6H^{14}S^2O^{10}Ba$. Wird es mit Wasser gekocht, so zersetzt es sich in Alkohol, Bariumsulfat und Sulfoessigsäure. Vrf. betrachtet es als das Salz einer zweibasischen Säure, der er die Formel



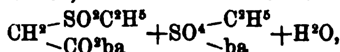
gibt [4]).

1) Berl. Ber. **12**, 1390; Wien. Anz. 1879, 133.

2) J. pr. Ch. [2] **19**, 487; Compt. rend. **88**, 974; Berl. Ber. **12**, 1712; Bull. soc. chim. **31**, 536; siehe auch J. Lewkowitsch, J. pr. Ch. [2] **20**, 162.

3) Jen. Zeitschr. **13**, 38.

4) Sollte das Bariumsalz nicht einfach als ein Doppelsalz von ätherschwefelsaurem Barium mit dem Bariumsalz des sauren Esters der Sulfoessigsäure aufgefasst werden können, etwa nach der Formel



wofür Bildung und Zersetzung sprechen? (W. St.).

Propionsäure, Bildung bei Gährungen siehe pag. 110. Als Propionsäure erkannte auch Alb. Fitz [1]) die zuerst von Nicklés erwähnte Butteressigsäure, welche bei der Gährung des weinsauren Calciums entstehen soll. Auf eine eigenthümliche Krystallisation des propionsauren Bariums macht A. F. [2]) aufmerksam. Die Eine bei einem Gährungsversuch von äpfelsaurem Calcium erhaltene bei 135—142° siedende Säure wurde in ihr Bariumsalz verwandelt und lieferte dann monokline Krystalle (nach Friedländer) des Salzes. Die Analyse der schönen Krystalle ergab, dass sie ca. 4—6 Mol. propionsaures und 1 Mol. essigsaures Barium enthielten. Ein synthetischer Versuch bestätigte diese Schlussfolgerung. Ferner fand A. F., dass propionsaures Barium bei 100° ½ Mol. H^2O, bei 125° langsam, bei 140° rasch noch ein ½ Mol. H^2O verliert. Die Formel des krystallisirten propionsauren Bariums ist demnach $(C^3H^5O^2)^2 Ba + H^2O$.

Monochlorpropionsäureester, vgl. Hydantoïn.

Dichlorpropionsäure, durch Einwirkung von Salzsäure auf *Glycerinsäure* erhalten (s. bei Monochlormilchsäure) ist identisch mit der durch Oxydation des Allylalkoholbichlorids erhaltenen. (A. Werigo und P. Melikoff [3]).

Tribrompropionsäure siehe bei Fumar- und Maleïnsäure.

Cyanpropionsäure soll nach J. A. Wanklyn und W. J. Cooper [4]) bei der Oxydation von Wolle durch alkalische Kaliumpermanganatlösung entstehen. Verff. beschreiben die Darstellung der Säure genauer, ihre Eigenschaften wie folgt: die *Cyanpropionsäure*, aus dem Bariumsalz durch Schwefelsäure abgeschieden und zur Trockne gebracht, hat die Formel $(C^4H^5NO^2)^2 + 3H^2O$, ist amorph, gelblich, in Pulverform weiss, sehr löslich in Wasser und Alkohol; wässerige Lösung treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. Bei 100° verliert die Säure Wasser und erlangt bei 140° die constante Zusammensetzung entsprechend $C^4H^5NO^2$, über 140° beginnt sie sich weiter zu zersetzen und lässt bei 220° einen braunen oder schwarzen Rückstand. Verdünnte Chromsäure oder alkal. Kaliumpermanganatlösung oxydiren die Säure. Beim Schmelzen der Säure mit Kalihydrat entwickelt sich Sauerstoff. Die Salze der Cyanpropionsäure sind amorph, meist löslich, unlöslich sind nur das Silber-, Blei- und Eisenoxydsalz. Es werden genauer beschrieben: das Ba-

---

1) Berl. Ber. **12**, 476.
2) Berl. Ber. **11**, 1897; Groths Zeitschrift **3**, 212.
3) Berl. Ber. **12**, 178.
4) Phil. Mag. [5], **7**, 356.

riumsalz, $(C^4H^4NO^2)^2Ba+3H^2O$; Silbersalz, $(C^4H^4NO^2)Ag+{}^1/_2H^2O$; Bleisalz, $(C^4H^4NO^2)^2Pb+H^2O$; Magnesiumsalz, $(C^4H^4NO^2)^2Mg+3H^2O$; Kaliumsalz, $(C^4H^4NO^2)K+H^2O$; Calciumsalz, $(C^4H^4NO^2)^2Ca+2H^2O$; ferner basisches Bariumsalz $(C^4H^4NO^2)^2Ba+{}^1/_2Ba(OH)^2+3H^2O$; basisches Silbersalz $(C^4H^4NO^2)Ag+AgOH+H^2O$. [1]).

β-*Nitropropionsäureester*, $CH^2(NO^2)_CH^2_COOC^2H^5$ aus β-Jodpropionsäureester und Silbernitrit siedet bei 161—165°. Aus freier β-Jodpropionsäure (in Wasser gelöst) und Silbernitrit entsteht β-*Nitropropionsäure*. Diese krystallisirt aus warmem Chloroform in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen; Schmp. 66—67°; zersetzt sich erst bei 160° und brennt mit fahler Flamme; ist wenig hygroskopisch: durch Zinn- und Salzsäure wurde sie zu β-*Alanin* reducirt (P. Lewkowitsch [2])).

Buttersäuren. *Butteressigsäure* von Nicklés (sowohl bei Gährung des weinsauren Calciums erhalten als auch synthetisch dargestellt) ist nach A. Fitz [3]) keine chemische Verbindung, sondern entweder wie schon Limpricht und Uslar fanden ein Gemisch von Essigsäure und Buttersäure oder in andern Fällen, wie Dumas, Malaguti und Leblanc angeben, Propionsäure. Synthetisch lässt sich eine Butteressigsäure nicht darstellen.

Eine Methode der Darstellung *normaler Buttersäure* beschreibt R. Přibram [4]). Stärkekleister aus 2 Kilo Weizenstärke wurde mit 60 Liter Wasser verdünnt und mit etwa 600 Gr. fein zerschnittener, frischer, von Blut gereinigter Kalbsleber versetzt und bei einer Temperatur von etwa 35—40° sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden, als der Kleister zum grossen Theile verflüssigt war, wurden 1½ Kilo Kreide hinzugesetzt. Schon nach wenigen Stunden stellte sich lebhafte Wasserstoffentwicklung ein. Die Gährung nahm in den ersten Tagen einen äusserst stürmischen Verlauf, wurde allmählig schwächer und war nach 14 Tagen beendet. Die Buttersäure wurde nun aus dem Calciumsalz nach bekannten Methoden abgeschieden. Die Menge der erhaltenen Buttersäure ist nicht angegeben.

A. Cahours und E. Demarçay haben früher [5]) die bei der Destillation fetter Säuren mit überhitzten Wasserdämpfen entstehenden Kohlenwasserstoffe näher untersucht und theilen nun [6]) die

1) J. A. W. bezeichnet die Säure als Isocyanpropionsäure.
2) Inauguraldiss. Breslau 1879; J. pr. Ch. [2] **20**, 159.
3) Berl. Ber. **12**, 476.
4) Wien. Ber. **78**, II 639.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 106.
6) Compt. rend. **89**, 331; siehe hierzu auch Dingl. pol. J. **234**, 331.

Resultate ihrer Untersuchung der neben diesen Kohlenwasserstoffen entstehenden **fetten Säuren** mit. Die rohen, Kohlenwasserstoffe und Säuren enthaltenden Oele wurden mit verdünnter Natronlauge neutralisirt und die wässrige Lösung bis zum Verschwinden des Geruchs nach Kohlenwasserstoffen gekocht. Hierauf wurden die Säuren durch Salzsäure abgeschieden und das Gemisch der fractionirten Destillation unterworfen. Um die höher siedenden Antheile nicht durch langes Erhitzen zum Theil zu zerstören, wurden die über 230° siedenden Säuren ätherificirt und diese Ester alsdann fractionirt destillirt; durch Verseifung wurden daraus wieder die Säuren abgeschieden. Es gelang so nachzuweisen die normale *Buttersäure, Valeriansäure* und *Capronsäure.* Eine Oenanthylsäure und Caprylsäure, welche Verf. gleichfalls für normale Säuren halten, erklären sie für neu. Wir lassen die Beschreibung dieser beiden Säuren und ihre Derivate hier folgen. *Oenanthylsäure*, $C^7H^{14}O^2$, siedet bei 221—223°, wird fest bei — 13 bis 14° und stellt dann perlmutterglänzende Blättchen dar; riecht bei gewöhnlicher Temperatur unangenehm nach Schweiss; spec. Gew. 0,924 bei 21°. Methylester, Sdp. 172,5—173,5°; spec. Gew. 0,889 bei 18°. Aethylester, Sdp. 187—188°; spec. 0,877 bei 16,5°. Calciumsalz, $(C^7H^{13}O^2)^2Ca + H^2O$, perlmutterglänzende Tafeln, in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem; verliert bei 100° das Krystallwasser. Mit 1 Mol. Brom auf 100° erhitzt liefert die Säure eine *Monobromönanthylsäure*, $C^7H^{13}BrO^2$, welche mit dem dreifachen Volum, bei gewöhnlicher Temparatur gesättigten alkoholischen Ammoniaks versetzt und dann der Verdunstung überlassen sich umsetzt zu Bromammonium und *Amidoönanthylsäure.* Letztere wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und stellt dann perlmutterglänzende, dem Leucin sehr ähnliche Täfelchen dar. Beim Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz ohne zu schmelzen und gibt ein weisses, krystallinisches Sublimat. Das Chlorhydrat der Amidosäure ist sehr leicht löslich, Nitrat etwas schwerer; beide krystallisiren. Mit Schwefelsäure gibt sie ein sehr zerfliessliches saures und ein schön krystallisirendes neutrales Salz. Das Acetat krystallisirt in stark glänzenden, durchsichtigen Tafeln. *Caprylsäure,* $C^8H^{16}O^2$, siedet bei 239—241°; erstarrt bei 7 bis 8°; spec. Gew. 0,923 bei 17°; im Aussehen der Oenanthylsäure sehr ähnlich; ihre Consistenz erinnert an Stearinsäure. Methylester, Sdp. 192—194°; erstarrt bei — 40 bis — 41° und bildet dann eine schöne, glänzende Masse grosser Tafeln; spec. Gew. 0,887 bei 18°. Aethylester, Sdp. 206—208°; erstarrt bei — 47 bis — 48°, dem vorigen ähnlich;

spec. Gew. 0,878 bei 17°. Calciumsalz, $(C^8H^{15}O^2)^2Ca + H^2O$, selbst in siedendem Wasser wenig löslich, krystallisirt in sehr feinen, perlmutterglänzenden Blättchen; verliert bei 100° 1 Mol. H^2O. Die Säure gibt mit Brom eine *Monobromcaprylsäure*, $C^8H^{15}BrO^2$, die durch Ammoniak wie die vorige Säure zersetzt wird und dabei eine *Amidocaprylsäure* liefert, die selbst der Amidoönanthylsäure sehr ähnlich, mit Säuren ähnliche Salze bildet wie diese. Mit Weinsäure gibt sie ein besonders schön krystallisirendes saures Salz. Verfasser beabsichtigt bei einer erneuten Untersuchung, auch noch die niedriger siedenden Säuren, welche bei der Destillation der Fettsäuren, mit überhitztem Wasserdampf entstehen zu untersuchen und hoffen auch noch die Propionsäure und Essigsäure darin aufzufinden. Bezüglich der Angabe des Verf., dass die hier beschriebene Oenanthylsäure und Caprylsäure die normalen Säuren seien, bemerken wir, dass sich dieselben hierbei auf die Siedenpunkte der Säuren, sowie auf die Zusammensetzung der Calciumsalze beziehen, welche letztere allerdings soweit bis jetzt bekannt in der normalen Reihe sämmtlich 1 Mol Krystallwasser enthalten. Dass diese Säuren neu seien kann dagegen nicht zugegeben werden. Die Säuren sind in der That die schon seit einigen Jahren bekannte normale Heptylsäure und Octylsäure [1]).

Beim Zusammenbringen von *Isobuttersäureäthylester* mit Allyljodid und Zink erhielten K. Rjabinin und A. Saytzeff [2]) Diallylisopropylcarbinol (Sdp. 182—185°, in Wasser unlöslich; spec. Gew. 0,8647 bei 0°, 0,8512 bei 20°, absorbirt beim Stehen an der Luft Sauerstoff und liefert bei Oxydation mit Chromsäuregemisch CO^2 und Essigsäure).

Isobuttersäureisobutylester, Vorkommen im Römisch-Camillenöl siehe bei Säuren $C^nH^{2n-2}O^2$.

Monochlorbuttersäure. Aus Cyanallyl (vgl. dies) und HCl. Nicht in reinem Zustand erhalten. Bei etwa 200° unter HCl-abgabe siedende Flüssigkeit. Silbersalz weiss, krystallinisch, schwer löslich in H^2O, gibt beim Erwärmen mit Wasser Chlorsilber. A. Pinner [3]).

Jodisobuttersäure und *Bromisobuttersäure* siehe bei Methacrylsäure.

Säuren $C^5H^{10}O^2$. Trimethylessigsäure entsteht nach A. Butlerow [4]) neben andern Producten bei Oxydation von Isotributylen,

1) Man vergleiche u. A. Jahresber. f. r. Ch. 1873, 127 u. f. 1874, 192.
2) Berl. Ber. **12**, 689.
3) Berl. Ber. **12**, 2056.
4) Berl. Ber. **12**, 1483; 1486.

sowie aus Tetramethyläthylen bei Anwendung einer concentrirten Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Hydrotiglinsäure $C^5H^{10}O^2$ oder *Aethylmethylessigsäure* (?) siehe bei Säuren C^nH^{2n-2} ebenso eine Bromhydrotiglinsäure, $C^5H^9BrO^2$, Hydrojodtiglinsäure, $C^5H^9JO^2$; Hydrojodangelicasäure, $C^5H^9JO^2$ und Dibromhydrotiglinsäure.

Divaleryl, $(CH^3)^2{=}CH{-}CH^2{-}CO{-}CO{-}CH^2{-}CH{=}(CH^3)^2$, hat J. W. Brühl [1]) durch Einwirkung von Natrium auf Valerylchlorid erhalten. Das Chlorid war durch Einleiten von Wasserstoff in die siedende Flüssigkeit von Salzsäure befreit worden; es siedete zwischen 112 und 117°. Natrium reagirt in der Kälte nicht auf das Chlorid, bei schwachem Erwärmen ist aber die Einwirkung sehr heftig; die Flüssigkeit geräth ins Sieden und das Natrium wird rasch in das Chlorid verwandelt. Aus der Reactionsmasse wird durch Wasser ein Oel abgeschieden. Um die Einwirkung zu mässigen, wurde das Chlorid mit dem fünffachen Volumen absoluten Aethers verdünnt und das Natrium in dünnen Scheiben eingetragen. 100 Gr. Chlorid gebrauchten 20 Gr. Natrium. Nach Beendigung der Reaction wird die ätherische Lösung abgegossen, der Rückstand mit Aether extrahirt und die vereinigten ätherischen Lösungen mit Sodalösung geschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdunsten hinterliess der ätherische Extract ein gelbliches, dickflüssiges Oel von schwachem, obstartigem Geruch. Dieses Oel lässt sich mit Wasserdämpfen nur langsam und unter Zersetzung destilliren. Trocken destillirt es bei 270—280° unter starker Zersetzung und Zurücklassung eines dicken, braunen Syrups. Mit Natriumbisulfit verbindet es sich nicht. Bei einem Druck von 80—100 Mm. siedet es aber unzersetzt bei 210—220° und liefert so das reine Divaleryl. Dieses ist ein gelbliches Oel, leichter als Wasser, von angenehmem, an Obst und zugleich entfernt an Amylalkohol erinnerndem Geruch. Mit Natriumamalgam (4 procentig) in alkoholischer Lösung behandelt, wobei durch zeitweiligen Zusatz von Eisessig die Flüssigkeit sauer erhalten wurde, liefert es ein auf Wasser schwimmendes Oel, welches in ätherischer Lösung optisch inactiv ist, bei 200° destillirt, 75,18 % C und 12,25 % H enthält und das Anhydrid eines doppelt secundären, zweisäurigen Alkohols zu sein scheint, welch letzterer, wenn seine Darstellung gelungen wäre, sich nach Le Bel und van Hoff's Hypothese als optisch activ hätte erweisen sollen.

Säuren $C^6H^{12}O^2$ *und deren Substitutionsproducte* siehe bei Säuren $C^nH^{2n-2}O^2$ (Aethylcrotonsäure und ff.).

---

1) Berl. Ber. **12**, 315.

Isocaprylsäure aus Diisobutylalkohol s. pag. 128.

Normale **Nonylsäure.** Zur Synthese der normalen Nonylsäure gieng Fr. Jourdan [1]) vom Acetessigester aus. Dieser wurde in norm. Heptylacetessigester verwandelt und durch Zersetzung dieses Letzteren mit Kalihydrat das Kaliumsalz der normalen Nonylsäure gewonnen. Analog wurde der Diheptylacetessigester dargestellt und daraus eine *Diheptylessigsäure* oder eine **Isopalmitinsäure** dargestellt. Aus beiden substituirten Acetessigestern wurden dann noch durch Verseifen *normal. Octyl-methyl-Keton* und *Methyl-diheptylcarbin-Keton* bereitet. Zur Darstellung von normalem *Heptylalkohol* aus Oenanthol wurde das Verfahren von C. F. Cross [2]) mit einigen Modificationen in Anwendung gebracht und hieraus nach dem von Möslinger [3]) für die Darstellung von normal Octyljodid empfohlenen Verfahren das normale *Heptyljodid* bereitet. Zur Darstellung von *Heptylacetessigester*, $CH^3\text{-}CO\text{-}CH\langle{}^{C^7H^{15}}_{COOC^2H^5}$, wurde zu einer etwa 8procentigen alkoholischen Lösung von Natriumäthylat unter guter Abkühlung die dem Natrium entsprechende Menge von Acetessigester und dann die theoretische Menge Heptyljodid gebracht und hierauf die Masse so lange im Wasserbad erwärmt, bis sie nicht mehr alkalisch war; der Alkohol wurde nunmehr abdestillirt und die rückständige Masse mit Wasser versetzt. Es schied sich alsbald der Heptylacetessigester als Oel ab vermischt mit wenig Acetessigester und Heptyljodid, das durch K^2CO^3 getrocknet und destillirt wurde. Es ist ein farbloses, bei 271—273° (uncorr.) siedendes Oel, von schwachem Geruch, spec. Gew. 0,9324 bei 17,7°. Zur Darstellung des *Diheptylacetessigesters* ging man vom Heptylacetessigester aus und verfuhr im Uebrigen ähnlich, nur musste die Einwirkung hier viel länger dauern (etwa 2 Tage) als beim Heptylacetessigester. Als Nebenprodukt wurde hiebei der *Diheptylessigsäureäthylester* als bei 308,5—311° siedende Flüssigkeit erhalten. Der *Diheptylacetessigester*, $CH^3\text{-}CO\text{-}C{}^{=(C^7H^{15})^2}_{-COOC^2H^5}$, ist ein bei 331—333° (uncorr.) siedendes Oel; spec. Gew. 0,8907 bei 17,5°; wird bei — 18° sehr dickflüssig. Wird der Heptylacetessigester mit einer mässig concentrirten alkoholischen Kalilauge, welche die doppelte als die theoretische Menge Aetzkali enthält, etwa 6 St. lang am Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt so zersetzt er sich zum Theil

1) Ann. Ch. **200,** 101.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 157.
3) Ann. Ch. **185,** 55.

in *Methyl- normal Octylketon,* CO^2 und Alkohol, zum andern Theil in Essigsäure, Heptylessigsäure und Alkohol. Das Keton ist eine wasserhelle, leichtbewegliche, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, mit angenehmem, an Erdbeeren erinnernden Geruch und siedet bei 214—215° (uncorr.). In einer Mischung von Schnee und Kochsalz erstarrt es zu einem Aggregate büschelartig vereinigter Federn von deutlich krystallinischem Gepräge; bildet mit $NaHSO^3$ eine weisse krystallinische Verbindung. Die Spaltung des Heptylacetessigesters in Essigsäure und Heptylessigsäure gelingt beim Kochen des Esters mit wässerigem Kali, die so dargestellte *Heptylessigsäure*, $C^7H^{15}_CH^2_COOH$, siedet bei 252—253° (uncorr.) unter 748 Mm. Druck; spec. Gew. 0,9068 bei 17° (gegen Wasser von derselben Temperatur); Schmp. 11—11,5°. Sie ist identisch mit der Nonylsäure von Franchimont und Zincke [1]) aus norm. Octyljodid, wie durch Vergleichung der freien Säure, sowie der Barium-, Kupfer- und Zinksalze sich ergab. Zur Spaltung des Diheptylacetessigesters in Keton, CO^2 und Alkohol, wurde dieser mit überschüssiger 20procentiger Kalilauge ca. 50 St. lang gekocht. Das *Methyl-Diheptylcarbin-Keton,* $CH^3_CO_CH{=}(C^7H^{15})^2$, siedet bei 300—304°, ist eine farblose Flüssigkeit, die in der Wärme einen angenehmen, pfeffermünzartigen Geruch hat; spec. Gew. 0,826 bei 17° (gegen Wasser von gleicher Temperatur; bei — 18° nicht flüssig; gibt mit $NaHSO^3$ langsam eine weisse, anscheinend krystallinische Verbindung. Die Spaltung des Diheptylacetessigesters in Essigsäure und *Diheptylessigsäure*, $(C^7H^{15})^2{=}CH_COOH$, durch conc. Kalilauge geht sehr leicht. Aus dem Reactionsgemisch wurde der Alkohol durch Destillation, das gleichzeitig gebildete Keton durch Ausschütteln mit Aether entfernt und die Seifelösung (die beiden übereinanderstehenden Flüssigkeitsschichten, von welchen die obere wesentlich diheptylessigsaures Kalium, die untere viel freies Kali enthält, mischten sich auch bei relativ grossem Zusatz von Wasser nicht) mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich die Diheptylessigsäure als rasch erstarrendes Oel ab. Sie wurde zwischen Fliesspapier abgepresst; sie war dann weiss, paraffinhart, schmolz bei 26—27° und destillirte bei 80—90 Mm. Druck bei 240—250°. Die Säure liess sich nicht umkrystallisiren, da sie sich aus jedem Lösungsmittel erst dann fest abschied, wenn letzteres schon verdunstet war. Die *Diheptylessigsäure* ist so gut wie unlöslich in Wasser, löst sich aber äusserst leicht in Alkohol, Aether, Benzol etc. und scheidet

---

1) Ann. Ch. Ph. **164**, 335.

sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser in Tröpfchen ab, die noch Alkohol enthalten und selbst in einer Kältemischung nicht erstarren: sie röthet Laccmus; entwickelt beim Erwärmen einen an Nonylsäure erinnernden Geruch. Kalium- und Natriumsalz sind Seifen; die Erdalkalisalze besitzen grosse Neigung in basische Salze überzugehn. Bariumsalz, $(C^{16}H^{31}O^2)^2Ba$, wurde erhalten durch Fällen einer mit wenig Natriumcarbonat klar gehaltenen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbarium, Auswaschen des Niederschlags und Extraction desselben mit erwärmtem Alkohol; aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das Ba-salz in sehr feinen, verfilzten Nadeln ab. Die alkoholische Lösung des Ba-salzes löst ziemlich viel $BaCO^3$ auf. Magnesiumsalz analog dargestellt ist eine pflasterartige Masse. Kupfersalz aus Kaliumsalz und Kupfersulfat scheidet sich beim Erkalten in heissgesättigter, alkoholischer Lösung als körnig krystallinischer Niederschlag ab, der bei mehrmaligem Umkrystallisiren immer den gleichen Schmelzpunkt zeigt. Auch das Kupfersalz geht leicht in basische Salze über.

Dibromcaprinsäure, $C^{10}H^{18}Br^2O^2$, erhielten Carl Hell und Paul Schoop [1]) durch directe Addition von Brom zu Amydecylensäure, $C^{10}H^{18}O^2$, (s. pag. 199.). Sie bildet nach dem Umkrystallisiren aus Benzol farblose, stark glasglänzende monokline Prismen, die bei 135° (uncorr.) schmelzen und nur in kleiner Menge unzersetzt sublimiren. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich; beim Kochen mit Wasser oder mit ätzenden Alkalien tritt Zersetzung ein unter Bildung eines wohlriechenden, bromhaltigen (34,6 % Br) Oeles, dessen Charakterisirung noch nicht gelungen ist.

Methylditertiärbutylessigsäure aus Isotributylen. Eine **Säure** $C^{11}H^{22}O^2$ entsteht als Hausproduct neben Kohlensäure, Essigsäure, Trimethylessigsäure, Aceton und indifferenten Oelen bei der Oxydation des Isotributylens (siehe pag. 145) durch eine concentrirte Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Die Säure $C^{11}H^{22}O^2$ ist in Wasser unlöslich, wird aber von Aether oder Alkohol leicht aufgenommen und bleibt beim Verdampfen der ätherischen Lösung in Form einer dichten, aus glänzenden, breiten, schuppenartigen Krystallen bestehenden Masse zurück; unzersetzt destillirbar; Sdp. 266° (corr.). Der Schmelzpunkt der Säure lässt sich nicht scharf bestimmen, da die Säure allmählig schmilzt und sofort nach dem Erstarren etwas leichter schmilzt, als die längere Zeit aufbewahrte. Die frisch erstarrte Säure schmilzt und erstarrt

1) Berl. Ber. 12, 193.

zwischen 66 und 70°. Bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos entwickelt sie beim Erhitzen einen schwachen, zugleich etwas stechenden, sauren Geruch. Die Säure zersetzt Carbonate, wird aber aus ihrem Salz durch Kohlensäure theilweise wieder abgeschieden. Wässriges Ammoniak löst sie leicht auf, aber das Ammoniaksalz ist in festem Zustand nicht darstellbar, denn schon beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure bleibt die freie Säure zurück. Das Natriumsalz, $C^{11}H^{21}NaO^{2} + {}^{1}/_{2}H^{2}O$, und das Kaliumsalz sind krystallinisch und einander sehr ähnlich. Einige Zeit an der Luft aufbewahrt lösen sich diese Salze nicht klar auf, da sie durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden. Magnesiumsalz ist ein beim Vermischen der Lösung von Alkalisalz mit Magnesiumsulfat entstehender und je nach der Concentration der Lösung verschieden aussehender Niederschlag. Die Fällungen scheinen basische Salze darzustellen. Mit den Lösungen der Salze des Bariums, Strontiums, Calciums, Bleis und Silbers liefern die Lösungen der Alkalisalze der Säure weisse Niederschläge, von denen die beiden ersten und namentlich der Strontianniederschlag krystallinisch sind, während das Calciumsalz scheinbar amorph ist. Aus Silbersalz und Alkyljodiden werden Ester dargestellt. Methylester siedet bei 217 bis 220° (uncorr.), der Aethylester bei 227—230° (uncorr.); beide Ester sind flüssig, farblos, leichter als Wasser. Die neben dieser Säure entstehenden übrigen Producte scheinen *Ketone* zu sein. Auf Betrachtungen über die Entstehung der Säure aus Isotributylen sei verwiesen, nur sei noch erwähnt, dass sie in reichlicherer Menge entsteht bei Anwendung einer concentrirten Oxydationsmischung als einer verdünnten und dass sie bei Anwendung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel gar nicht entsteht. (A. Butlerow [1]))

F. Krafft [2]) reinigte die kohlenstoffreichen Fettsäuren durch Destillation unter vermindertem Druck (ca. 100 Mm.). Aus den Gemischen der Bariumsalze dieser Fettsäuren mit Bariumacetat stellte er durch trockene Destillation unter vermindertem Druck (ca. 100 Mm.) Ketone dar, die er dann mit Chromsäuremischung oxydirte und so neben Essigsäure Fettsäuren erhielt, welche ein Atom Kohlenstoff weniger enthielten als die Ausgangsmaterialien. Auf diesem Wege gelangte er zu folgenden Verbindungen:

Laurinsäure, $C^{12}H^{24}O^{2}$, (aus Ol. laurin. unguinos. dargestellt; Näheres hierüber siehe Abhandlung) Schmp. ca. 43,5°; Sdp. 225,5° bei ca. 100 Mm. gab ein *Keton* $C^{13}H^{26}O$, Schmp. 28°; Sdp. 195,5°

1) Berl. Ber. 1483.

2) Berl. Ber. 12, 1664; 1668.

bei ca. 100 Mm. und dieses führte zur *Undecylsäure*, $C^{11}H^{22}O^2$, Schmp. 28—28,5°, Sdp. 212,5—213° bei 100 Mm. *Myristinsäure*, $C^{14}H^{28}O^2$, (aus Muscatbutter dargestellt) Schmp. ca. 53,5°, Sdp. 248° bei 100 Mm. gab ein *Keton* $C^{15}H^{30}O$, Schmp. 39°, Sdp. 223,5° bei 110 Mm., 294° bei 760 Mm., woraus durch Oxydation eine *Tridecylsäure*, $C^{13}H^{26}O^2$, Schmp. 40,5°, Sdp. 236° bei 100 Mm. entstand. *Palmitinsäure*, $C^{16}H^{32}O^2$ (aus Palmöl dargestellt), Schmp. 62°, Sdp. 268,5° bei 100 Mm. gab ein *Keton* $C^{17}H^{34}O$, Schmp. 48°, Sdp. 246° bei 100 Mm., 319—320° bei 760 Mm. woraus eine *Pentadecylsäure*, $C^{15}H^{30}O^2$, Schmp. 51°, Sdp. 257° bei 100 Mm. entstand. In gleicher Weise wurde *Stearinsäure*, Sdp. 287° bei 100 Mm., in gewöhnliche *Margarinsäure* $C^{17}H^{34}O^2$, Schmp. 59,8°, Sdp. 277° bei 100 Mm. überführt. Das hierbei gewonnene *Keton*, $C^{19}H^{38}O$, schmolz bei 55,5° und siedete unter 100 Mm. Druck bei 266,5°.

Nach Schalfeef[1]) sind weder *Melissin* noch **Melissinsäure** einheitliche Stoffe, sondern Gemische, denn durch Krystallisation aus Aether liess sich das Melissin in mehrere Substanzen von den resp. Schmelzpunkten 83—84° und 87—88° zersetzen; ebenso behandelt gab die Melissinsäure Verbindungen von den Schmp. 85—91°.

ALDEHYDE DER FETTSÄUREN.

A. Kopp und A. Michael[2]) liessen Chlorzink auf Acetaldehyd und auf Paraldehyd einwirken und erhielten *Aldol*. Kalium-formiat, -carbonat, -phosphat und -acetat wirkten wie Chlorzink. Natriumsalze erzeugten kein Aldol. Um aus *Formaldehyd Glycose zu bereiten*, liessen Verff. auf diesen Kaliumsalze einwirken und erhielten auch eine, alkalische Kupferlösung stark reducirende Substanz. Hierzu bemerkt A. Wurtz[3]), dass er um Formaldehyd in Glycose zu verwandeln die Salzsäureverbindung desselben, $CH^2Cl(OH)$, mit Wasser längere Zeit behandelt habe. Dabei sei jedoch nur Trioxylmethylen, $C^3H^6O^3$, entstanden. Eine ähnliche Reaction wie bei der Bildung des Aldols aus Acetaldehyd sei also beim Formaldehyd nicht durchzuführen.

Zur Darstellung des *Chloralhydrat's* im Grossen empfiehlt Martius[4]) genaue Befolgung der von Liebig angegebenen Methode,

1) Berl. Ber. 12, 696; Bull. soc. chim. 32, 618.
2) Bull. soc. chim. 31, 434.
3) Bull. soc. chim. 31, 434.
4) Arch Pharm. [3] 14, 87; Deutsch. Industr.Ztg. 1878, 196.

indem man Chlorgas auf absoluten Weingeist Anfangs in der Kälte wirken lässt, später aber auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Product vollständig in Wasser löslich ist. Man schüttelt das Rohproduct mit Schwefelsäure und destillirt bei 94° eine Flüssigkeit ab, die sich mit 1 Aeq. Wasser zu Chloralhydrat verbindet und aus Benzol umkrystallisirt wird.

Wässerige *Chlorallösungen* werden durch Schütteln mit Zink oder Cadmium nur in geringem Grade zersetzt, etwas reichlicher durch Kupferzink, und noch schneller nach Zusatz von Kupfer-sulfat oder -acetat (D. Tommasi [1])).

Zur Frage der *Dissociation des Chloralhydrats* beim Uebergang in die Dampfform theilt Alex. Naumann [2]) Versuche mit, die das Stattfinden der Zersetzung ausser Zweifel stellen. Er unterwarf nämlich das Chloralhydrat der fractionirten Destillation und untersuchte sowohl die Destillate als die Destillationsrückstände. Durch Chlorbestimmungen konnten die Procente an überschüssigem Wasser im Rückstande und an überschüssigem, wasserfreien Chloral im Destillat leicht ermittelt werden und es ergab sich eine Wasserzunahme im Siedegefäss bis zu 16,8 %. Die Destillationsrückstände erstarrten daher nicht mehr vollständig, während die Destillate durch ihren reizenden Geruch die Anwesenheit von wasserfreiem Chloral verriethen. Eine Tabelle gibt die nähern Einzelheiten der Versuche ausführlich wieder.

Als Ergebniss einer längeren Discussion zwischen A. Wurtz [3]) und Berthelot [4]) ist die von Ersterem constatirte Thatsache zu betrachten, dass Chloral und Wasser, wenn ihre Dämpfe bei der Temperatur ihrer Siedepunkte (gleichgültig bei welchem Druck) mit einander gemischt werden keine Temperaturerhöhung bewirken, woraus hervorgeht, dass sie sich nicht mit einander verbinden, dass also *Chloralhydrat im Dampfzustand nicht existirt.* Auf die Angabe B.'s über Bildungswärme des Chloralhydrats sei verwiesen.

Die nach Geuther und Cartmell [5]) durch Vereinigung von Acroleïn mit Salzsäure entstehende Verbindung ist nach Krestownikoff **β-Chlorpropionaldehyd**, $CH^2Cl_CH_CHO$. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in langen, dünnen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 34,5 bis 35,5°, zersetzt sich spontan beim Aufbewahren, ist sehr wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lös-

1) Berl. Ber. **12**, 137 aus Instituto lombardo [2] **11**.
2) Berl. Ber. **12**, 738.
3) Compt. rend. **89**, 190; 337; 429.
4) Compt. rend. **89**, 271; 391; 1099.
5) Ann. Ch. Ph. **112**, 1.

lich und wird von Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) zu β-Chlorpropionsäure oxydirt. Krestownikoff[1]) bespricht dann die Angaben Geuther's bezüglich der Einwirkung von PCl^5 auf Acroleïn. Er meint, was Geuther unter diesen Producten als Trichlorhydrin erklärt habe, sei *Isotrichlorhydrin*, $CH^2Cl_CH^2_CHCl^2$, worauf auch sein Sdp. 144—148° hinweise und welches aus obigem Aldehyd entstanden sei. Während nun dieses Isotrichlorhydrin für sich unzersetzt destillirbar sei, könne es sich beim Destilliren mit andern Stoffen unter Abspaltung von HCl in *Dichlorglycid* verwandeln, welches Geuther gleichfalls unter den Producten aus PCl^5 und Acroleïn gefunden hatte. Zum Schluss weist Kr. noch darauf hin, dass in den Angaben von Geuther und von Reboul, dass aus den beiden isomeren Dichlorglyciden (Sdp. 109° und 94°) bei Addition von HCl Trichlorhydrih entstehe, ein Widerspruch mit der »Gesetzmässigkeit«, nach welcher die Addition von HCl an ungesättigte Verbindungen erfolge, vorliege. Karetnikoff[2]) findet, dass das Additionsproduct von HCl und Crotonaldehyd **β-Chlorbuttersäurealdehyd** ist, da es von Salpetersäure zu β-Chlorbuttersäure oxydirt werde. Aus dieser und einigen ähnlichen Beobachtungen folgt Karetnikoff, dass bei der Haloidwasserstoffaddition, das Haloid an das vom oxydirten Kohlenstoffatom am weitesten entfernten Kohlenstoffatom gebunden wird. Gegen diese Verallgemeinerung spricht die Beobachtung von Hemilian, dass aus fester Crotonsäure und HJ oder HBr α-Derivate entstehen, für dieselbe dagegen die Angabe Linnemann's, dass Acrylsäure mit Haloidsäure ausschliesslich β-Derivate liefert. Verf. sieht den Grund des verschiedenen Verhaltens im Einfluss der Temperatur.

Bei der Einwirkung von Kaliumcarbonat auf *Isobutylaldehyd* entstehen, wie F. Urech[3]) angibt, leichtflüssige, angenehm esterähnlich riechende Verbindungen. Die bei 153—155° siedende Fraction enthält einen Körper $C^{12}H^{22}O^2$, der nach U. etwa durch Vereinigung dreier Molecüle Isobutylaldehyd unter Austritt eines Wassermolecüls entstanden ist. In wie fern der Vorgang analog ist dem von Hell und Gäss[4]) beim *Valeraldehyd* beobachteten, sollen weitere Untersuchungen ergeben. In einer späteren Mittheilung[5]) wird der Körper aus Isobutylaldehyd genauer beschrieben. Ferner beschrieb Urech[6]) noch einige Versuche über das Verhalten des *Paraisobutylaldehyds* gegen Reagentien (derselbe gibt bei Oxy-

1) Berl. Ber. **12**, 1487
2) Berl. Ber. **12**, 1488.
3) Berl. Ber. **12**, 191.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 54.
5) Berl. Ber. **12**, 1744.
6) Berl. Ber. **12**, 1744.

dation mit $KMnO^4$ *Acetonsäure* und eine bei 125° schmelzende Säure) und stellt theoretische Betrachtungen über die Polymeren des Isobutylaldehyds [1]) an.

KETONE.

Die Freund'sche Reaction [2]) zur *Darstellung von Ketonen* durch Einwirkung von Säurechloriden auf Zinkalkyle hat G. v. Bechi [3]) mit Erfolg dahin modificirt, dass er das Säurechlorid auf Jodalkyle in Gegenwart von metallischem Natrium einwirken lässt. So gelang es ihm, durch Eintragen von 1 Mol. Natrium in eine ätherische Lösung von 1 Mol. Jodäthyl und 1 Mol. Benzoylchlorid unter guter Abkühlung das Phenyläthylketon vom Sdp. 205—210° zu erhalten. Die Reaction verläuft zum grossen Theile nach der Gleichung: $C^6H^5COCl + C^2H^5J + Na^2 = NaJ + NaCl + C^6H^5_CO_C^2H^5$. Die Untersuchung der Nebenproducte und das ausführlichere Studium der Reaction behält sich Verf. vor.

Fluorbor wird von Aceton rasch und unter bedeutender Wärmeentwicklung absorbirt. Destillirt man, nachdem das Aceton gesättigt ist, so erhält man neben einer dicken, schwarzen, in der Retorte verbleibenden Masse drei borhaltige, organische Verbindungen und mehrere Kohlenwasserstoffe, welche sich mit ersteren nicht mischen und mit Hülfe des Scheidetrichters von diesen getrennt werden. Die Borverbindungen bezeichnet Fr. Landolph [4]) als α- und β-*Fluorborsäureaceton*, $C^3H^6OB^4Fl^8O^4H^3$ und als *Borsäureaceton*; $C^3H^6OB^2O^3H^3$. α-Fluorborsäureaceton ist flüssig, Siedep. 120 bis 122°; die β-Verbindung krystallisirt in kleinen, glänzenden, weissen Schuppen; Schmp. 36°; Sdp. 90—92°. Borsäureaceton siedet bei ca. 50°. In Berührung mit feuchter Luft stossen diese drei Verbindungen dicke, weisse Nebel aus; sie brennen mit stark grün gefärbter Flamme; von Wasser werden sie sofort zersetzt unter Abscheidung von Borsäure und unter Bildung flüchtiger und angenehm riechender Zersetzungsproducte. Sauerstoff oxydirt in der Hitze. Natrium wirkt heftig ein. Verf. stellt Formeln dieser Verbindungen auf; darauf sei verwiesen. Die Kohlenwasserstoffe, die nebenbei entstehen, seien C^9H^{14} (Sdp. 162—165°) und C^9H^{18} (Sdp. ca. 130°). Ausserdem deutet Verf. noch die Reaction

1) Berl. Ber. 12, 1749.
2) Ann. Ch. Ph. 118, 1.
3) Berl. Ber. 12, 463.
4) Berl. Ber. 12, 1579; Compt. rend. 89, 173.

von Fluorbor auf Stickstoffverbindungen z. B. *Amine (Anilin)* und *Brucin* an. Für das *Fluorboräthylen* stellt Fr. L. die Formel $C^2H^4BFlO^2H$ auf.

Monochloraceton vgl. Imidosulfocyanaceton.

Dichlordibromaceton aus Dichlorhydrin und Brom siehe pag. 155.

Nitrosomethylaceton $CH^3_CO_CH(NO)_CH^3$, (H. Gutknecht [1]). Es lässt sich nicht zu einer Nitroverbindung oxydiren, selbst K^3FeCy^6 spaltet schon in Essigsäure und N^2O^3. Mit verdünnter HCl zerfällt es bei 140° glatt in Essigsäure und NH^3. Die Reduction liefert zwei Basen, $CH^3_CO_CH(NH^2)_CH^3$ und $CH^3_C_CH_CH^3$.
\N/

Blausäure, Wirkung auf **Diäthylketon** und **Salzsäure**: B. Freytag [2]).

Keton $C^8H^{16}O$, aus Diisobutylalkohol s. pag. 128.

Norm. **Heptyl-methyl-keton**; Methyl-diheptylcarbin-keton siehe bei »Nonylsäure« pag. 175. Kohlenstoffreiche Ketone siehe bei »Synthese von Kohlenstoffsäuren« pag. 158 und 179.

Versuche zur Darstellung des **Diäthylendiketon**, $C^2H^4\langle{CO \atop CO}\rangle C^2H^4$, hat V. v. Richter [3]) gemacht. Er destillirte verschiedene Salze der Bernsteinsäure (K, Na, Mg, Ca, Pb) unter verschiedenen Bedingungen. Er erhielt ölige Producte, die jedoch keinen constanten Siedepunkt hatten, an Wasser jedoch *Hydrochinon* abgaben und bei Destillation über Zinkstaub Wasserstoff und *Benzol* bildeten. Hieran knüpft V. v. R. einige Bemerkungen über den Benzolring. Der *Bernsteinsäureäthylenester* siedet gegen 212°. Neben ihm entsteht ein fester Körper, der wie es scheint, den polymeren Ester $C^2H^4\langle{CO^2_C^2H^4_CO^2 \atop CO^2_C^2H^4_CO^2}\rangle C^2H^4$ darstellt. Aus dem Monoäthylenester konnte bis jetzt noch kein Benzolderivat gewonnen werden.

UNGESÄTTIGTE SÄUREN UND ALDEHYDE.

Gestützt auf zahlreiche Versuche über *das Verhalten der Brom- und Bromwasserstoffadditionsproducte* **ungesättigter Säuren** stellt R. Fittig [4]) einige in hohem Grade wichtige theoretische Betrachtungen über diese Körper an. Am interessantesten erscheint das Zerfallen vieler Bromwasserstoffadditionsproducte beim Zusammen-

1) Berl. Ber. **12**, 2290.
2) J. pr. Ch. [2] **20**, 380.
3) J. pr. Ch. [2] **20**, 205.
4) Ann. Ch. **195**, 169.

bringen mit Sodalösung bei 0° in CO^2, HBr und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, sowie das Zerfallen von Dibromiden ungesättigter Säuren unter der gleichen Bedingung in CO^2, HBr und gebromten Kohlenwasserstoff. So gibt Bromhydrotiglinsäure Pseudobutylen, Bromhydroäthylcrotonsäure, Aethylpropylen, Bromhydrozimmtsäure, Styrol und die von Perkin[1]) dargestellten HBr-additionsproducte aromatischer Säuren geben Homologe des Styrols, so gelangte man aus den entsprechenden ungesättigten Oxysäuren der aromatischen Reihe zum Anethol u. s. w. Um diese Perkin'schen Beobachtungen mit den seinigen in Analogie zu bringen, macht R. Fittig die sehr plausible, seitdem noch anderweitig gestützte Annahme[2]), dass die Perkin'sche Reaction nicht so verlaufe, wie es P. annimmt, sondern dass stets das der COOH (der Einfachheit halber spricht R. F. von den Säuren statt von den Anhydriden) in der Säure benachbart stehende CH^2 seinen Wasserstoff an den Sauerstoff des Aldehyds abgebe und stellt in Folge dessen folgende Formeln auf:



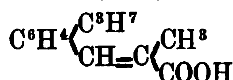
Phenylcrotonsäure.



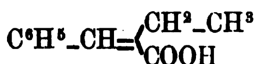
Cumenylacrylsäure.



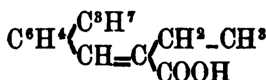
Phenylisocrotonsäure[3]).



Cumenylcrotonsäure.



Phenylangelikasäure.



Cumenylangelikasäure.

R. Fittig[4]) spricht dann die Ansicht aus, dass bei der Anlagerung von HBr an ungesättigte Säuren und nachherige Einwirkung von Na^2CO^3 sich dann CO^2 und HBr abspalten soll, wenn das Br im Additionsproduct an denselben C gebunden ist wie das COOH und findet eine Stütze dieser Ansicht namentlich auch in dem Verhalten der Bromhydratropasäure. Hiegegen wendet sich Erlenmeyer[5]) und R. Fittig erwiedert auf Erlenmeyer's Einwendung, zugebend, dass die Frage nach der Constitution dieser Bromwasserstoffadditionsproducte noch nicht definitiv beantwortet

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 420.
2) Siehe Baeyer und Jackson, Berl. Ber. **13**, 116.
3) Aus Bittermandelöl und Bernsteinsäureanhydrid.
4) Berl. Ber. **12**, 1607.
5) Ann. Ch. **200**, 87.

sei. (Näheres hierüber ist im Abschnitt »Zimmtsäure« ds. Bds. nachzusehen.) Ueber den Verlauf dieser Reaction ist Fittig mit Perkin's Ansicht nicht einverstanden, sondern hält es für wesentlich, dass die Salzbildung die primäre Reaction ist, und dass sich aus dem Salze erst NaBr und CO^2 abspalten. Aus dem übrigen Inhalt von Fittig's erster Abhandlung können wir nur noch hervorheben, dass F. betont, es könne die Existenzmöglichkeit von Kohlenwasserstoffen mit freien Kohlenstoffaffinitäten nicht a priori in Abrede gestellt werden; im Gegentheil ist R. F. geneigt, die von Demole jüngst beobachtete Oxydation von Dibrom- und Tribromäthylen so zu erklären, dass er annimmt, in dieser Verbindung seien freie Kohlenstoffaffinitäten vorhanden, und es seien ihre resp. Formeln:



In der zweiten theoretischen Abhandlung bespricht Fittig noch einmal eingehender das Verhalten ungesättigter Säuren. Die vergleichende Untersuchung der Aethylcrotonsäure, Hydrosorbinsäure und Brenzterebinsäure (siehe diese Säuren) habe ergeben, dass dieselben nach ihrem chemischen Verhalten als Typen für drei verschiedene Klassen von Verbindungen anzusehen sind. Bei Betrachtung zunächst nur der einfach gebromten Säuren (HBr-additionsproducte) haben wir:

»1) solche, welche beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium schon bei 0° fast vollständig in ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Bromnatrium und CO^2 zerfallen. Daneben werden sehr kleine Mengen der ungesättigten Säure regenerirt und Spuren der entsprechenden Oxysäuren gebildet. Die gleiche Reaction findet beim Kochen mit Wasser statt, mit dem Unterschiede jedoch, dass die beiden Nebenreactionen in etwas umfangreicherem Maasse stattfinden. Hierher gehören ausser der Bromhydroäthylcrotonsäure, die Bromhydrotiglinsäure, Bromhydrozimmtsäure und die Bromwasserstoffadditionsproducte der von Perkin entdeckten Homologen der Zimmtsäure;«

»2) solche, welche in alkalischer Lösung und beim Kochen mit Wasser ohne gleichzeitige Bildung von Kohlenwasserstoff sich zum Theil in Bromwasserstoff und die ungesättigte Säure spalten, zum Theil aber in die entsprechende Oxysäure übergehen. In den allermeisten Fällen laufen beide Reactionen neben einander, zuweilen ist die eine derselben so vorherrschend, dass sie fast zu der allein stattfindenden wird. Für die Spaltung in HBr und die ungesättigte

Säure ist dieses z. B. bei der β-Bromisobuttersäure, für die Umwandlung in Oxysäure bei den Substitutionsproducten der niederen Fettsäuren, bei der Bromhydratropasäure u. s. w. der Fall. Auch das quantitative Verhältniss, in welchem die beiden Reactionen neben einander verlaufen, scheinen aber, wie die mitgetheilten Versuche (siehe pag. 188 bei Methacrylsäure, Ann. Ch. **200**, 68, 69) über die α-Bromisobuttersäure zeigen, die Versuchsbedingungen von grossem Einfluss zu sein;«

»3) solche, welche das Halogenatom mit so grosser Leichtigkeit gegen Hydroxyl, resp. Sauerstoff austauschen, dass sie bei Gegenwart von Wasser überhaupt nicht existenzfähig sind. Diese lassen sich deshalb mit wässerigen Wasserstoffsäuren aus den ungesättigten Säuren überhaupt nicht darstellen, sondern man erhält an ihrer Stelle direct und ausschliesslich die Oxysäuren, oder wenn diese unter den gegebenen Verhältnissen nicht beständig sind, die Lactone derselben.«

Ferner verbreitet sich Verf. in dieser Abhandlung weiter über den Verlauf der Reaction von HBr auf ungesättigte Säuren und discutirt die Constitutionsformeln des Bromstyrols, des Bromhydratropasäure und Hydrosorbinsäure.

O. Wallach und O. Bischof[1]) zeigen, dass die Bildung von *Monochloracetylen* aus Dichloracrylsäure[2]) bei Einwirkung von Baryt nicht in einem Schritt ausläuft, sondern dass sich zunächst eine der *Brompropiolsäure*, CBr≡C–COOH, analoge Säure bildet, die dann unter Abspaltung von CO^2 sich zersetzt. Dichloracrylsäure, in Aetzbaryt gelöst, lässt bei ganz schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad aus dieser Lösung ein Bariumsalz ausfallen. Wird jetzt mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, so erhält man, nach dem Verdunsten des Aethers, eine in Wasser leicht lösliche Säure, die ein lösliches Calciumsalz und ein in Wasser schwer lösliches Silbersalz gibt. Letzteres explodirt mit grosser Heftigkeit. Mit verdünnter Säure übergossen entwickelt das Salz Chloracetylen C^2HCl.

In einer Zusammenstellung der Mittheilungen über die *disubstituirten Acrylsäuren* macht H. B. Hill[3]) die Bemerkung, dass die von ihm früher[4]) für die Dibromacrylsäure angenommene Constitution ihm nun unwahrscheinlich sei, und dass er seine (α-)*Dibromacrylsäure* für verschieden von der aus Bromalid erhaltenen

1) Berl. Ber. **12**, 57.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 156.
3) Berl. Ber. **12**, 658.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 218.

β-Säure Wallach's halte, wie er dies bei den Dichloracrylsäuren bereits nachgewiesen hat. Nach angestellten Vorversuchen kömmt den aus Mucochlor- resp. Mucobromsäuren stammenden disubstituirten Acrylsäuren die Constitution CHX=CX—COOH, den aus Chloralid, Bromalid und Tribrombernsteinsäure dargestellten die Formel CX^2=CH—COOH zu.

Durch Spaltung der *Mucochlorsäure* mittelst wässriger Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur erhielten W. Z. Bennet und H. B. Hill [1]) neben Ameisensäure eine *α-Dichloracrylsäure* (85—90% Ausbeute). Dieselbe krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, die sich an der Luft rasch verflüchtigen. Sie schmilzt bei 85—86°, auch nach raschem Wiedererstarren. In Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform ist die Säure sehr leicht löslich, schwer in kaltem, leicht in siedendem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Sie nimmt, wenigstens unter 100°, kein Brom auf; gegen siedendes Barytwasser verhält sie sich wie die Dibromacrylsäure. Ihr Barytsalz, $(C^3HCl^2O^2)^2Ba + H^2O$, krystallisirt in rhombischen Blättchen, die in 16 Thln kaltem, viel leichter in heissem Wasser löslich sind und bei 80° ihr Wasser verlieren. Das Silbersalz stellt feine, verfilzte Nadeln dar, ebenso das Kaliumsalz. Das Calciumsalz, $(C^3HCl^2O^2)^2Ca + 3H^2O$, bildet concentrisch gruppirte, sehr leicht lösliche, luftbeständige Nadeln, die bei 80° ihr Wasser verlieren. Diese *α-Dichloracrylsäure* aus Mucochlorsäure ist somit von der von Wallach [2]) aus Chloralid erhaltenen β-Dichloracrylsäure gänzlich verschieden.

Dibromacrylsäure siehe bei Fumar- und Maleïnsäure; sowie bei Brompropiolsäure pag. 199. Ebendaselbst siehe auch *Jodbromacrylsäure, Chlorbromacrylsäure* und *Tribromacrylsäure.*

$C^4H^6O^2$. Um *Methacrylsäure* vollständig in eine Bromisobuttersäure umzuwandeln, unter Verhinderung der Polymerisation der ungesättigten Säuren, übergiesst man dieselbe mit einem grossen Ueberschuss von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. So erhält man eine von der gewöhnlichen, bei 45° schmelzender Bromisobuttersäure verschiedene, bei 22° schmelzende *β-Bromisobuttersäure,* $\begin{matrix}CH^2Br\\CH^3\end{matrix}\!\!>$CH—COOH. Die früher beschriebene *Jodisobuttersäure* [3]) ist analog constituirt. Beim Kochen mit Barythydrat geht die Bromsäure nahezu quantitativ in Methacrylsäure über, unter gleichen Bedingungen geht die *α-Bromisobuttersäure* (5 Gr.) nach Mar-

1) Berl. Ber. 12, 655.
2) Berl. Ber. 8, 1580.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 166.

kownikoff[1]) in α-Oxyisobuttersäure (1,7 Gr.) und Methacrylsäure (0,98 Gr.) über. Besser als durch Barythydrat lassen sich beide Bromisobuttersäuren durch Natriumcarbonat zersetzen. Die α-Säure gibt dann wieder die Oxysäure und Methacrylsäure, die β-Säure liefert nur die letztere Säure; ein Kohlenwasserstoff entsteht dabei nicht. (Eine kleine Menge eines Oeles wurde erhalten, als man das Gas, welches bei der Zersetzung entwich und zum grössten Theil aus CO^2 bestand, durch Brom leitete.) Auf die Beschreibung der Versuche über Polymerisirung der Methacrylsäure sei verwiesen (R. Fittig und Fr. Engelhorn[2])).

Die Bildung von *fester Crotonsäure* aus Chlor- oder Jodallyl, für welche gewöhnlich mit Kekulé[4]) eine Atomverschiebung angenommen wird, erklärt A. Pinner[3]) ohne eine solche, indem er zeigt, dass beim Verseifen des Cyanallyls mit HCl sich zunächst Monochlorbuttersäure, CH^3-CHCl-CH^2-CO^2H (unter HCl-addition) bildet, welche dann unter Abspaltung von HCl (von den mittleren C-atomen), ohne innere Umlagerung feste Crotonsäure liefert. Entsprechend wird mit Kalilauge zunächst β-Oxybuttersäure, und erst aus dieser Crotonsäure entstehen, wenn sich auch erstere Säure nicht nachweisen lässt. Die Rinne'sche Verbindung von Cyanallyl mit Alkohol ist Aethoxybutyronitril, CH^3-CH(OC^2H^5)-CH^2-CN, und gibt beim Verseifen mit Salzsäure oder weingeistiger Kalilauge das Amid der Aethoxybuttersäure, resp. diese selbst, vielleicht auch Oxybuttersäure, aus welchen sich Crotonsäure also erst nachträglich bildet.

Die *isomeren Monochlorcrotonsäuren* hat G. W. Kahlbaum[5]) genau untersucht und verglichen. Nach ihm sind Chlortetracrylsäure und Chlorcrotonsäure nicht identisch wie Fittig[6]) nach Versuchen von Alberti angegeben hat, denn erstere geht, wie Geuther angegeben in Tetrolsäure über, während Chlorcrotonsäure nicht so zersetzt wird. Nach G. W. K. sind folgende Chlorcrotonsäuren bekannt:

1) Monochlortetracrylsäure (aus Acetessigester) Schmp. 94,5°; Sdp. 206—210°; schwer flüchtig mit Wasserdämpfen, bei 12,5° lösen 44,4 Thle. H^2O, bei 19° 35 Thle. H^2O 1 Thl. Säure; krystallisirt in langen, spitzen spröden Nadeln, und geht, mit Kalilauge

---

1) Ann. Ch. Ph. **158**, 228.
2) Ann. Ch. **200**, 65.
3) Berl. Ber. **12**, 2053.
4) Berl. Ber. **6**, 389, Jahresb. f. r. Ch. 1873, 105.
5) Berl. Ber. **12**, 2335.
6) Berl. Ber. **9**, 1195.

behandelt, in Tetrolsäure über. Gibt feste Crotonsäure. Ihre Formel ist $CH^3_CCl{=}CH_COOH$.

2) Monochlorquartenylsäure (aus Acetessigester) Schmp. 59,5°; leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; bei 7° lösen 79 Thle. H^2O 1 Thl. Säure. Gibt mit Kalilauge keine Tetrolsäure. Entspricht der flüssigen Crotonsäure. Ihre Formel ist $CH^2{=}CCl_CH^2_COOH$.

3) Monochlorcrotonsäure (aus Trichlorbuttersäure) Schmp. 97,5°; bei 12,5° lösen 50,8 Thle. H^2O, bei 19° 39 Thle H^2O 1 Thl. Säure; krystallisirt in breiten, biegsamen Nadeln und geht, mit Kalilauge behandelt, nicht in Tetrolsäure über. Entspricht der festen Crotonsäure. Ihre Formel ist $CH^3_CH{=}CCl_COOH$ [nach Wallach [1]) $CH^2Cl_CH{=}CH_COOH$].

4) Monochlormethacrylsäure, Schmp. 59° (über welche G. W. K. keine näheren Angaben macht) [2]).

$C^5H^8O^2$. Ueber die *Bestandtheile des Römisch-Camillenöls* und die Eigenschaften der darin enthaltenen Säuren liegt eine ausführliche Abhandlung von R. Fittig [3]) vor. Die Untersuchungen sind in Gemeinschaft mit H. Kopp, Julius Köbig und Alexander Pagenstecher ausgeführt. H. Kopp erhielt durch Verseifen des Römisch-Camillenöls durch alkoholisches Kali (Verjagen des Alkohols), Zersetzen der entstandenen Kaliumsalze durch verdünnte Schwefelsäure und Destillation der freien Säure mit Wasserdämpfen ein Säuregemisch, welches sich nach dem Trocknen durch fractionirte Destillation in Destillate von 150—160°, 181—187° und 190—195° zerlegen liess. Das Destillat 150—160° bestand im Wesentlichen aus *Isobuttersäure* und wenig *Methacrylsäure*, das Destillat 181 bis 187° aus viel *Angelicasäure* und wenig *Methylcrotonsäure (Tiglinsäure)*, das Destillat 190—195° aus wenig Angelicasäure und viel Methylcrotonsäure. Julius Köbig untersuchte das Oel selbst auf seine Bestandtheile. Es gelang durch lange fortgesetzte systematische fractionirte Destillation dasselbe in 5 Fractionen zu zerlegen von den resp. Siedepunkten 147—148°, 177—177,5°, 200—201°, 204—205° und über 220° (nicht ohne Zersetzung siedend). Die Fraction 147—148° erwies sich als hauptsächlich aus *Isobuttersäureisobutylester* bestehend; 177—177,5° war *Angelicasäureisobutylester*; 200—201° war eine Mischung von *Angelicasäureamylester* mit wenig *Methylcrotonsäureamylester*; 204—205° enthielt dieselben Bestandtheile, es herrschte der letztere Ester bedeutend

1) Ann. Ch. 178, 301.
2) Bez. der Literaturangaben sei auf die Abh. verwiesen.
3) Ann. Ch. 159, 79—130.

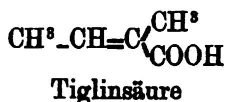
vor. Aus dem über 220° nicht ohne Zersetzung siedenden Antheil wurde durch Verseifung ein bei 152—153° siedender *Hexylalkohol* (leicht bewegliche, in Wasser nicht lösliche, stark aber nicht gerade unangenehm riechende Flüssigkeit; spec. Gew. 0.8295 bei 15°; gibt bei Oxydation eine Säure $C^6H^{12}O^2$, welche am meisten Aehnlichkeit mit Markownikoff's *Methylisopropylessigsäure* hat) ferner ein, als *Anthemol* bezeichneter und als ein hydroxylirtes Terpen erkannter Alkohol, sowie an Säure Angelicasäure und Methylcrotonsäure erhalten. Das *Anthemol,* $C^{10}H^{16}O$, bildet eine bei 213,5—214,5°, nicht ganz ohne Zersetzung (Polymerisirung?) siedende, dicke, farblose Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid geht es in den Essigester, $C^{10}H^{15}O(C^2H^3O)$ über, der bei ca. 234—236° siedet. Von Chromsäuregemisch wird das Anthemol zu p-Toluylsäure und Terephtalsäure oxydirt, wobei wie es scheint noch eine dritte, leichter lösliche Säure, vielleicht Terebinsäure entsteht. Die bei Verseifung der einzelnen Esterfractionen erhaltenen Alkohole wurden meist in so kleinen Mengen nur erhalten, dass sie nicht eingehend hätten untersucht werden können; darum wurde das bei der Verseifung des Römisch-Camillenöls erhaltene Alkoholgemisch für sich fractionirt destillirt und dabei die Fractionen 107—108° (Isobutylalkohol), 129—130° (Amylalkohol), 152—153° (Hexylalkohol) und 213,5 bis 214,5° (Anthemol) erhalten. In Uebereinstimmung mit Demarçay ergeben also diese Versuche, dass das Römisch-Camillenöl keine oder wenigstens keine mit Sicherheit nachweisbare Menge von Terpen und kein Aldehyd enthält, dass es vielmehr ein Gemenge mehrerer Ester ist, von welchen mit Sicherheit nunmehr nachgewiesen sind Isobuttersäureisobutylester, Angelicasäureisobutylester, Angelicasäure- und Methylcrotonsäureamylester und die Ester dieser beiden Säuren und des Anthemols. Dass ausser diesen Estern noch kleine Mengen anderer Ester in dem Oel enthalten sein können, soll nicht in Abrede gestellt werden. *Valeriansäure,* welche Demarçay bei seiner Untersuchung im Römisch-Camillenöl als Ester fand, konnte nicht nachgewiesen werden. Die Frage, ob Methylcrotonsäure schon als Ester im Oel enthalten ist, bejahen Verff. Eine eingehende Untersuchung der beiden isomeren Säuren Angelicasäure und Tiglinsäure führten Kopp und Pagenstecher aus. *Angelicasäure* schmilzt bei 85—85,5° und siedet bei 185°, *Tiglinsäure* schmilzt bei 64,5° und siedet bei 198,5°. H. Kopp beschreibt zunächst noch folgende *Salze der Angelicasäure,* Calciumsalz, $(C^5H^7O^2)^2Ca + 2H^2O$, in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem; 100 Thle. Lösung, bei 17,5° gesättigt, enthalten 23 Thle. wasserfreies Salz.

Bariumsalz, $(C^5H^7O^2)^2Ba + 4^1/_2H^2O$; Silbersalz, $C^5H^7O^2Ag$, Kaliumsalz, $C^5H^7O^2K$; ferner werden folgende *Salze der Tiglinsäure* beschrieben: Calciumsalz, $(C^5H^7O^2)^2Ca + 3H^2O$, in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem; 100 Thle. der bei 17° gesättigten Salzlösung enthalten 6,05, bei 14° gesättigt 6,18 Thle. Salz. Bariumsalz, $(C^5H^7O^2)^2Ba + 4H^2O$; Silbersalz, $C^5H^7O^2Ag$; Kaliumsalz, $C^5H^7O^2K$. Sodann wird die Umwandlung der Angelicasäure in Tiglinsäure eingehend beschrieben. Ueber diese Umwandlung macht noch Ernst Schmidt [1]) eine Mittheilung, welcher zu entnehmen ist, dass Angelicasäure rasch beim Erhitzen, langsam auch bei gewöhnlicher Temperatur in Tiglinsäure übergeht. Von Pagenstecher ist eingehend das Verhalten der Angelicasäure und Tiglinsäure gegen HBr und Br^2 untersucht worden. Ueber die Addition von Brom und von HJ zu den beiden Säuren und das Verhalten der entstehenden Producte berichtet auch Ernst Schmidt. Zunächst beschreibt P. die *Darstellung und Trennung der beiden Säuren*. Reine Tiglinsäure verbindet sich leicht mit HBr (Ausbeute: 85% der theoretischen Menge). Angelicasäure verbindet sich langsamer mit HBr und die Ausbeute an Additionsproduct ist nicht so gut wie bei Tiglinsäure (60—70%). Beide Säuren liefern eine Säure, welche als *Bromhydrotiglinsäure* bezeichnet wird. Die Säure $C^5H^9BrO^2$, bildet grosse, völlig wasserhelle, stark glänzende, meist tafelförmig ausgebildete monokline Krystalle; in kaltem Wasser unlöslich, wird sie von heissem zersetzt; in CS^2 leicht löslich; Schmp. 66—66,5°. (Krystallmessung siehe Abh.). Von Natriumcarbonatlösung wird sie schon in der Kälte zersetzt im Wesentlichen zu NaBr, CO^2 und *Pseudobutylen* $CH^3_CH{=}CH_CH^3$ (Bromid, Sdp. 156—158°), zum kleineren Theil in NaBr und Tiglinsäure. Auch heisses Wasser zersetzt sie in dieser Weise, aber hierbei bildet sich viel mehr Tiglinsäure. Natriumamalgam verwandelt die Bromhydrotiglinsäure in *Hydrotiglinsäure*, welche E. Schmidt für identisch mit *Aethyl-methyl-essigsäure*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^5}{CH^3}\rangle CH_COOH$, erklärt. Dieselbe siedet nach Pagenstecher bei 177°; bei —19° nicht fest, spec. Gew. 0,941 bei 21°. Calciumsalz, $(C^5H^9O^2)^2Ca + 5H^2O$; Silbersalz $C^5H^9O^2Ag$; Aethylester, $(C^5H^9O^2)C^2H^5$, obstartig riechende, leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit; Sdp. 133,5°. Nur bez. der Zusammensetzung des Ca-salzes weicht sie von der Aethylmethylessigsäure von Schmidt

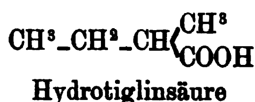
---

1) Berl. Ber. 12, 258, siehe auch Jahresb. f. r. Ch. 1876, 166.

und **Sachtleben**[1]) ab, deren Ca-salz nur 3 Mol. H^2O enthielt. Neben der Hydrotiglinsäure entstand jedoch noch bei obiger Reaction eine feste Säure, welche bei 150° zu schmelzen begann, aber bei 190° erst ganz geschmolzen war. Die Analyse dieser Säure führte zur Formel $C^{10}H^{18}O^4$; sie könnte also aus Bromhydrotiglinsäure ähnlich entstanden sein wie die Adipinsäure aus β-Jodpropionsäure. Mit Brom verbinden sich Angelicasäure und Tiglinsäure, wie Pagenstecher und Schmidt fanden zu *Dibromhydrotiglinsäure*, $C^5H^8Br^2O^2$. Dieselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, von heissem wird sie zersetzt; in CS^2 leicht löslich; Schmp. 86—86,5°. Auch hier reagirt die Angelicasäure langsamer und gibt schlechtere Ausbeuten (15 Gr. Angelicasäure gaben 27 Gr. Dibromid) als die Tiglinsäure. Die Nebenproducte aus Angelicasäure wurden nicht näher untersucht. Wird Dibromhydrotiglinsäure mit Wasser gekocht, so zersetzt sie sich unter Bildung von viel Tiglinsäure und relativ weniger *Monobrombutylen*, C^4H^9Br (Sdp. 86—88°); Natriumcarbonatlösung zersetzt schon in der Kälte leicht; dabei bildet sich viel mehr C^4H^7Br. Natriumamalgam reducirt zu einer Mischung von Tiglinsäure und Hydrotiglinsäure. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,90) auf Angelicasäure in der Kälte erhielt E. Schmidt eine bei 46° schmelzende, krystallisirende *Hydrojodangelicasäure*, aus Tiglinsäure (Methylcrotonsäure) aber eine bei 86,5° schmelzende krystallisirende *Hydrojodtiglinsäure*. Wie es scheint bildet sich diese Säure auch, aber in kleiner Menge, aus Angelicasäure. Werden beide Hydrojodsäuren durch Zink und Säure reducirt so entsteht *Aethylmethylessigsäue*, nebenbei entstehen aber aus beiden Säuren kleine Mengen harziger Nebenproducte. Durch Silbernitrat, sowie durch Silberoxyd wird beiden Hydrojodsäuren quantitativ das Jod entzogen und es entsteht reichlich Tiglinsäure. Die direkte Ueberführung der Tiglinsäure in Aethylmethylessigsäure führte E. Schmidt durch Erhitzen der Tiglinsäure mit Jodwasserstoff auf 150° aus. Das Mengenverhältniss der Angelicasäure und der Tiglinsäure wie es sich im Säuregemisch des Römisch-Camillenöl findet gibt E. Schmidt gleich 1:5 an, während nach der Untersuchung Fittig's beide Säuren in annähernd gleichen Mengen aus dem Oele gewonnen werden. Zum Schluss seiner Abhandlung stellt Fittig folgende Formeln auf:

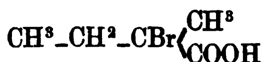


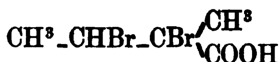
Tiglinsäure



Hydrotiglinsäure

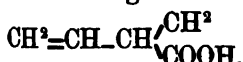
1) Ann. Ch. 198, 96.





Bromhydrotiglins. Dibromhydrotiglins.

Für die Bromhydrotiglinsäure wäre allerdings noch eine andere Formel denkbar, doch glaubt Fittig, dass mit der Annahme Br sei an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden wie das Carboxyl, die Zersetzbarkeit dieser Säure unter Bildung von CO^2 und C^4H^8 leicht verständlich sei. Worin die Isomerie von Angelicasäure und Tiglinsäure ihren Grund habe, sei zunächst auch nicht vermuthungsweise zu sagen. E. Schmidt stellt am Schlusse seiner Mittheilung neben der oben gegebenen Formel der Tiglinsäure die nachstehende Formel als den möglichen Ausdruck der Constitution der Angelicasäure hin:



E. Duvillier [1]) zeigt, dass aus Bromisovaleriansäureäthylester bei Einwirkung von Natriumäthylat neben Oxyisovaleriansäureester der Ester einer mit Angelicasäure isomeren Säure entsteht. Auf eine Reclamation W. v. Miller's [2]) erklärt Duvillier [3]) die von ihm *Isoangelicasäure* genannte Säure für identisch mit der von W. v. Miller durch Oxydation von Isovaleriansäure erhaltenen *Dimethylacrylsäure* [4]). Dieselbe entsteht auch bei Einwirkung von PCl^3 auf den Aethylester der durch Oxydation von Allyldimethylcarbinol sich bildenden Oxyvaleriansäure und Verseifen des gebildeten Esters. Die Säure schmilzt, so dargestellt bei 68,5—90°. Ihr Bariumsalz ist $(C^5H^7O^2)^2Ba+2H^2O$ (A. Semljanizin und A. Saytzeff [5]). Siehe hierüber auch bei Oxyvaleriansäure, pag. 205.

$C^6H^{10}O^2$. Ueber die isomeren Säuren der Formel $C^6H^{10}O^2$ liegt eine grosse Abhandlung von R. Fittig vor. Die Untersuchung der Aethylcrotonsäure ist in Gemeinschaft mit Albr. B. Howe [6]), die der Hydrosorbinsäure mit K. Stahl, L. Landsberg und Fr. Engelhorn [7]) und der Brenzterebinsäure mit Jul. Bredt [8]) ausgeführt.

Aethylcrotonsäure. Zur Darstellung des *Diäthoxalsäureesters* wurde nach Frankland und Duppa verfahren, wobei es sich jedoch zweckmässig erwies das Zink nicht stark zu amalgamiren. Es wurde nur kurze Zeit in eine verdünnte Lösung von Queck-

1) Compt. rend. **88**, 913.
2) Compt. rend. **88**, 1096.
3) Compt. rend. 88, 1209.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 190.
5) Berl. Ber. **12**, 689. Bull. soc. chim. **31**, 199.
6) Ann. Ch. **200**, 21.
7) Ann. Ch. **200**, 42.
8) Ann. Ch. **200**, 58, 259.

silberchlorid getaucht, dann gewaschen und getrocknet. Mit solchem Zink konnte dann selbst bei Anwendung grosser Quantitäten von Oxalester und Jodäthyl direct im Wasserbade auf 60—70° erhitzt werden. Nach 12—15 St. war die Reaction zu Ende. Der mit Wasser destillirte Diäthoxalsäureester wurde fractionirt destillirt; er enthielt nämlich ausser Jodäthyl noch eine nicht ganz unbeträchtliche Menge von höher siedenden Beimengungen. Die Umwandlung des Diäthoxalsäureesters in Aethylcrotonsäure ging am besten nach dem von Fr. und D. empfohlenen Verfahren unter Anwendung von PCl^3, während beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 130—150° nach Geuther und Wackenroder die Reaction sehr langsam nur vor sich ging. Der Aethylcrotonsäureester wurde nicht isolirt, sondern aus dem Reactionsproduct von PCl^3 auf Diäthoxalsäureester sofort die freie Aethylcrotonsäure durch Verseifen und nachheriges Ansäuren mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Wasser destillirt. Mit Hilfe des Calciumsalzes wurde die rohe Säure gereinigt. Sie schmolz bei etwas über 41° und siedete bei 209°. Wasserstoff im st. n. addirt sich nicht an Aethylcrotonsäure. Weder beim Erhitzen, noch beim Aufbewahren polymerisirt sich die Säure. Rauchende Bromwasserstoffsäure wirkt sehr träge und nur wenn in grossem Ueberschuss angewendet ein (auf 10 Gr. Säure mussten 200 Cc. der concentrirtesten Säure angewendet werden). Es entstand *Bromhydroäthylcrotonsäure*, $C^6H^{11}BrO^2$, welche eine bei 25° schmelzende Krystallmasse darstellt, die aber in Berührung mit Wasser schon bei viel niedrigerer Temperatur flüssig wird und unter Wasser erst bei nahezu 0° erstarrt. Wird diese bromhaltige Säure mit Natriumamalgam in verdünnter Lösung bei niedriger Temperatur unter Vermeidung stark alkalischer Reaction behandelt so entsteht *Hydroäthylcrotonsäure*, $C^6H^{12}O^2$, welche voraussichtlich mit *Diäthylessigsäure* identisch sein sollte. Die Säure siedet bei 194—195°, bleibt bei — 15° vollkommen flüssig. Calciumsalz, $(C^6H^{11}O^2)^2Ca + H^2O$, glänzende Blättchen, in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. 100 Thle. Lösung enthalten bei 26,5° 16 Thle. wasserfreies Salz. Bariumsalz, $(C^6H^{11}O^2)^2Ba + 2H^2O$, schwierig krystallisirend; Aethylester, $C^6H^{11}O^2(C^2H^5)$, Sdp. 151,5°. Wegen einiger Unterschiede von der zuletzt von Saytzeff [1]) beschriebenen Diäthylessigsäure (Calciumsalz, Bariumsalz, Sdp. d. Säure) hält Fittig sich nicht für berechtigt die Hydroäthylcrotonsäure für identisch mit Saytzeff's Säure zu erklären.

1) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 181; Ann. Ch. 193, 349.

Wird Bromhydroäthylcrotonsäure mit Natriumcarbonatlösung zusammengebracht, so zersetzt sie sich in CO^2, NaBr und *Amylen* (Sdp. 38°; ein wenig des Oels siedet erst über 160°. Das daraus dargestellte *Amylenbromid* siedet bei 178—180°. R. F. erklärt dieses Amylen für *Aethylpropylen*, $C^2H^5_CH{=}CH_CH^3$ von Wagner und Saytzeff [1]); nebenbei entstehen eine kleine Menge Aethylcrotonsäure und eine Oxyhydroäthylcrotonsäure. Von Wasser wird die Bromhydroäthylcrotonsäure in der Siedehitze ähnlich zersetzt, nur entstehen wenig Amylen und reichlichere Mengen von Aethylcrotonsäure neben etwas Oxyhydroäthylcrotonsäure. Ob diese *Oxyhydroäthylcrotonsäure* mit Diäthoxalsäure identisch ist konnte nicht ganz sicher entschieden werden. Die Säure war nur schwierig (durch genaues Zersetzen des Bariumsalzes durch Schwefelsäure, Verdunsten der Lösung und längeres Stehen des anfänglich erhaltenen Syrups) in Krystallen zu erhalten. Dieselben waren an der Luft zerfliesslich; schmolzen zwischen 48 und 52°; das Bariumsalz, $(C^6H^{11}O^3)^2Ba$, krystallisirte aus Alkohol in kleinen Nadeln. Die Lösung des Ba-salzes gab mit Kupferacetat sofort einen blauen Niederschlag, dessen Menge beim Erhitzen noch zunahm; nach dem Trocknen bildete derselbe ein leichtes, feines hellblaues Pulver, dessen Analyse Zahlen gab, die auf die Formel $C^6H^{10}\left\langle\begin{matrix}O_Cu\\CO_O\end{matrix}\right\rangle$ passen. Mit *Diäthoxalsäure* konnte unter den gleichen Bedingungen ein ganz ähnlicher Niederschlag erhalten werden. Brom absorbirt die in CS^2 gelöste Aethylcrotonsäure ziemlich rasch. Es entsteht *Dibromhydroäthylcrotonsäure*, welche sich aus CS^2 in schönen, wasserhellen, durchsichtigen Krystallen ausscheidet; Schmp. 80,5°. Von kohlensaurem Natrium in Lösung wird die Dibromsäure in der Kälte zersetzt in *Bromamylen*, C^5H^9Br (Sdp. 110—112°, ein kleiner Theil der Substanz siedet aber erst über 170°; als der bei 110—112° anfänglich überdestillirte Theil nochmals mit $CaCl^2$ zusammengestellt und danach destillirt worden war, ging wieder ein kleiner Theil erst über 170° über; vermuthlich ist die höher siedende Verbindung ein Oxydationsproduct des Amylens) CO^2, NaBr, Aethylcrotonsäure und Dioxyhydroäthylcrotonsäure. Dieselben Producte entstehn beim Erhitzen der Dibromsäure mit H^2O auf 100°, nur wiegt hier die letztere Säure, welche mit Wasserdämpfen nicht flüchtig durch mehrfaches Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Aether isolirt wurde, vor. Diese Dioxysäure, welche R. F. *Hexerin-*

1) Ann. Ch. **175**, 373; **179**, 302.

säure (ein Homologes der Glycerinsäure aus der Hexanreihe) nennt, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether und fast vollständig unlöslich in CS^2, C^6H^6,$CHCl^3$, Ligroin; Schmp. 141°, rhombische Krystalle (Krystallbeschreibung siehe Abb.), am schönsten aus Aether zu erhalten, gewöhnlich in langen Nadeln. Die Salze dieser Säure sind nicht sehr krystallisationsfähig. Wir verweisen bez. der nähern Beschreibung dieser Salze auf die Abhandlung. R. F. gibt der Säure die Formel

$$CH^3{-}CH\begin{matrix}{-}OH\\ \diagdown C\begin{matrix}{-}OH\\ {-}COOH\\ \diagdown CH^2{-}CH^3\end{matrix}\end{matrix}$$

Hydrosorbinsäure und Sorbinsäure. Bei der Darstellung der Hydrosorbinsäure aus Sorbinsäure bildet sich stets ein noch nicht näher untersuchtes ölförmiges Nebenproduct, ein ganz ähnliches Product entsteht auch, wenn Hydrosorbinsäure mit Schwefelsäure kurze Zeit in Röhren auf 100° erwärmt wird. Hydrosorbinsäure vereinigt sich ungemein leicht mit HBr zu *Monobromcapronsäure*, bei — 18° nicht fest, bei Destillation sich zersetzend unter Entwicklung von HBr. *Monojodcapronsäure*, aus Hydrosorbinsäure und HJ ist ein farbloses, am Lichte gelb werdendes Oel. *Dibromcapronsäure* entsteht leicht aus Sorbinsäure und rauchender HBr. Dabei bildet sich zunächst eine Bromhydrosorbinsäure, die flüssig, sich mit HBr weiter vereinigt. Die Dibromcapronsäure scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten ihrer Lösung in CS^2 in grossen, compacten, wasserhellen Krystallen ab; Schmp. 68°. *Isodibromcapronsäure* ist die von Fittig und Barringer früher aus Hydrosorbinsäure und Brom erhaltene Säure. Die Darstellung einer *Dijodcapronsäure* gelang nicht, denn aus Sorbinsäure und HJ entstand unter reichlicher Ausscheidung von Jod *Monojodcapronsäure.* Sowohl diese Monobrom-, als auch die Monojodcapronsäure werden von Natriumamalgam, unter Anwendung der oben für die Reduction der Bromhydroäthylcrotonsäure angegebenen Vorsichtsmassregeln, zu *normaler Capronsäure* reducirt (dargestellt wurde neben der reinen Säure das Calciumsalz). Von siedendem Wasser wird die Monobromcapronsäure zersetzt in eine mit Wasser flüchtige Säure $C^6H^{10}O^2$, welche der *Hydrosorbinsäure zwar ähnlich* ist, aber doch nicht identisch mit ihr zu sein scheint, und eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige *Oxycapronsäure*, $C^6H^{12}O^3$. Diese Säure war nicht zum Krystallisiren zu bringen; sie scheint wie die Milchsäure beim Stehn in Exsiccator in ein ätherartiges Anhydrid überzugehn. Die Salze (Ca, Ba, Zn. u. Cu) wurden nur amorph

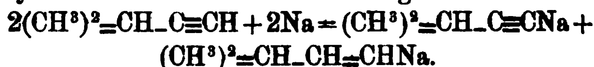
erhalten, alle in Wasser leicht löslich. Natriumcarbonatlösung zersetzt die Monobromcapronsäure ebenso wie Wasser. Sowohl Dibromals auch Isodibromcapronsäure, letztere nur langsam, werden von siedendem Wasser zersetzt in HBr, Sorbinsäure und eine Oxyhydrosorbinsäure. Aus der Isosäure wurde auch ein wenig Bromhydrosorbinsäure erhalten. Die *Oxyhydrosorbinsäure,* $C^6H^{10}O^3$, ist mit Wasserdümpfen nicht flüchtig, syrupartig, gibt aber ein in farblosen Blättchen, krystallisirendes Calciumsalz, $(C^6H^9O^3)^2Ca + 1\frac{1}{2}H^2O$. Es ist von Interesse zu constatiren, dass sich die Additionsproducte der Hydrosorbinsäure nicht unter Abspaltung von CO^2 und Bildung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff zersetzen, wenn sie mit H^2O erhitzt werden und mit Alkalien zusammenkommen.

Brenzterebinsäure, wie sie bei trockener Destillation der Terebinsäure entsteht ist ein Gemenge einer Säure (19,5 %) und eines indifferenten Körpers (80,5 %), den Fittig zur Klasse der *Lactone* (siehe pag. 159) zählt. Die nähere Untersuchung der wirklichen Säure wird in Aussicht gestellt. Der Hauptbestandtheil der Brenzterebinsäure, das Lacton $C^6H^{10}\langle{}^{O}_{CO}\rangle$ ist eine bei 0° erstarrende, bei 7—8° wieder schmelzende Substanz, Sdp. 206°. Dpfdichte 3,936 bei 230°; 3,83 bei 250° (berechn. f. $C^6H^{10}O^2$ 3,94). Die Verbindung besitzt einen schwachen, aromatischen Geruch, ist in Wasser leicht löslich, aber nicht in jedem Verhältniss damit mischbar. Auch die concentrirteste Lösung ist ohne Reaction auf Lakmuspapier und aus ihr wird durch Auflösen von K^2CO^3 die Verbindung wieder abgeschieden. Beim Kochen mit Barytwasser geht sie in *oxyisocapronsaures* Barium über. Leitet man Bromwasserstoffgas in Brenzterebinsäure, so wird es reichlich absorbirt und nach einiger Zeit scheiden sich, allerdings nur wenig, Krystalle einer bromhaltigen Säure aus, wahrscheinlich der *Bromhydrobrenzterebinsäure* oder *Bromisocapronsäure.*

Die Synthese einer *Säure* $C^6H^{10}O^2$ beschreiben Lagermark und Eltekoff[1]). Natrium soll auf *Isopropylacetylen* ohne Wasserstoffentwicklung reagiren. Dabei sollen sich bilden: $(CH^3)^2{=}CH{-}C{\equiv}CNa$ und $(CH^3)^2{=}CH{-}CH{=}CHNa$. Aus dieser Natriumverbindung entwickle sich mit Wasser ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, dessen in Schwefelsäure unlöslicher Theil sich mit HBr zu einem bei 113—116° siedenden, flüssigen Bromid $C^5H^{11}Br$ verbindet. Kohlensäure soll aus dieser Natriumverbindung ein Gemisch zweier

1) Berl. Ber. 12, 854.

Säuren bilden, deren eine unzersetzt destillirt, während die andere beim Versuch sie zu destilliren verharzt. Die destillirende Säure $C^6H^{10}O^2$ habe viel Aehnlichkeit mit *Brenzterebinsäure*. Sie siedet bei 213—215°, ist ein in Wasser wenig lösliches, mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges Liquidum; ihr Geruch erinnert an den der Buttersäure, spez. schwerer als Wasser; bildet mit den meisten Metallen, so auch mit Silber, leicht lösliche Salze, von denen das Zink-, Calcium- und Ammoniumsalz gut krystallisiren. Mit Brom addirt sie sich, allem Anschein nach zu dem *Dibromid der Brenzterebinsäure*. Mit HBr verbindet sie sich gleichfalls und liefert dabei eine Verbindung, $C^6H^{11}BrO^2$, (Monobromcapronsäure), welche in schönen, vierseitigen Prismen, Schmp. 85—86°, krystallisirt, von Wasser gar nicht, von absol. Alkohol, Aether und CS^2 leicht gelöst wird; mit Wasserdämpfen ist sie sehr leicht flüchtig; mit Silber liefert sie ein weisses, unlösliches Salz, das sich am Licht zersetzt. Wird das Säuregemisch aus Natriumisopropylacetylen direct mit HBr versetzt, so geht ein Theil in Lösung, während die oben beschriebene Säure $C^6H^{11}BrO^2$ sich krystallinisch abscheidet. Die aus der Bromwasserstofflösung durch Wasser abgeschiedene Säure ist ein farbloses, syrupartiges Liquidum, das sich bei der Destillation zersetzt und die Formel $C^6H^{10}Br^2O^2$ hat, also auf das Vorhandensein einer Säure $C^6H^8O^2$ im ursprünglichen Säuregemisch hinweist. Verff. nehmen an, die Reaction des Natriums auf Isopropylacetylen verlaufe nach der Gleichung:



$$2(CH^3)^2{=}CH{-}C{\equiv}CH + 2Na = (CH^3)^2{=}CH{-}C{\equiv}CNa + (CH^3)^2{=}CH{-}CH{=}CHNa.$$

Wird *Diäthylglycolsäure* (Diäthoxalsäure von Frankland und Duppa) trocken destillirt, so bildet sich nach E. Erlenmeyer [1]) neben *Aethylcrotonsäure* (Schmp. 42°) eine mit dieser isomere Säure, welche ölförmig, bei 198° siedet, bei —18° nicht fest wird und ganz andere Salze bildet als die Aethylcrotonsäure. Bringt man die ölförmige Säure mit rauchender Bromwasserstoffsäure zusammen, so verwandelt sie sich alsbald in die feste Aethylcrotonsäure; ebenso wirkt heisse verd. Schwefelsäure. Bringt man die ölige Säure mit Kalihydrat, das in möglichst wenig Wasser gelöst ist zusammen, so bildet sich eine Seife, die beim Erhitzen eine grüne Farbe annimmt. Zersetzt man dann eine Probe mit Schwefelsäure, so erhält man die unveränderte, ölige Säure nieder. Erhitzt man aber die grüne Seife weiter, so verliert sie die seifenartige

1) Münch. Ber. 1879, 17.

Beschaffenheit und die grüne Farbe und die farblose Masse schmilzt schliesslich ganz ruhig. Sie enthält jetzt das Kaliumsalz der Aethylcrotonsäure, das sich bei weiterem Schmelzen in buttersaures und essigsaures Kalium spaltet.

Die bei der Oxydation des *condensirten Valeraldehyds* von C. Hell und Medinger[1]) erhaltene Säure $C^{10}H^{18}O^2$ wird nach dem Vorschlage Hell's passend als **Amydecylensäure** bezeichnet, um die Abstammung vom Amylaldehyd anzudeuten. Carl Hell und Paul Schoop[2]) haben zur Reinigung derselben ein lohnenderes Verfahren angegeben. Die bei 235—245° erhaltene Fraction wird in das Kalksalz übergeführt, dieses aus Alkohol umkrystallisirt und das mit etwas Aether angefeuchtete Salz durch Salzsäure zersetzt. Die Säure wird so als fast farbloses, schwach riechendes Oel erhalten. Das amydecylensaure Calcium, $(C^{10}H^{17}O^2)^2Ca + \frac{1}{2}H^2O$, bildet farblose, glänzende Nädelchen oder Blättchen, die beim Reiben stark elektrisch werden. Es ist fast unlöslich in Wasser und wird getrocknet von demselben fast gar nicht benetzt, wohl aber auf Zusatz von wenig Aether.

Amylenvaleriansäure, $C^{10}H^{18}O^2$ und andere kohlenstoffreiche ungesättigte Säuren siehe bei »Synthesen von Kohlenstoffsäure« pag. 158.

Uebergiesst man **Brompropiolsäure** mit Bromwasserstoffsäure. so löst sie sich leicht auf und nach einiger Zeit scheiden sich perlmutterglänzende Blättchen von *Dibromacrylsäure* in reichlicher Menge aus. H. B. Hill[3]) zweifelt nicht, dass die so von ihm erhaltene Säure identisch ist mit der von Fittig und Petri[4]) aus Tribrombernsteinsäure dargestellten, obgleich sein Barytsalz nur 2 Mol. Wasser enthält und seine Säure etwas schwerer in Wasser löslich ist (3,157 in 100 bei 20°). Wendet man statt der Bromwasserstoffsäure Jodwasserstoff an, so resultirt eine *Jodbromacrylsäure* in glänzenden Schuppen, die bei 110° schmelzen. Chlorwasserstoff liefert eine bei 70° schmelzende *Chlorbromverbindung,* während Brom mit der Lösung der Brompropiolsäure die bei 120° schmelzende *Tribromacrylsäure* zu bilden scheint.

Bildung von *Chlorpropiolsäure* aus Bichloracrylsäure und Aetzbaryt. O. Wallach und O. Bischof s. pag. 147 und 186.

Tetrolsäure, $C^3H^3\text{-}CO^2H$[5]) kann nach Lagermark[6]) aus Al-

---

1) Berl. Ber. **10,** 451.
2) Berl. Ber. **12,** 193.
3) Berl. Ber. **12,** 658.
4) Siehe bei Fumar- und Maleïnsäure, woselbst auch die Eigenschaften der von F. und P. dargestellten Säure näher beschrieben sind.
5) Geuther, J. pr. Ch. [2] **3,** 431.
6) Berl. Ber. **12,** 853.

lylen auf folgende Weise dargestellt werden: Allylen aus gewöhnlichem Brompropylen wird in absoluten Aether eingeleitet, von welchem es reichlich absorbirt wird; auf diese Lösung reagirt Natrium unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Allylen-Natrium, C^3H^3Na, welches in Aether unlöslich ist und in der Form eines weissen, krystallinischen Pulvers niederfällt. Kohlensäure wirkt auf Allylennatrium so heftig ein, dass selbst bei Abkühlung Verharzung und Verkohlung eintritt, wesshalb man den Gasstrom sehr langsam zu dem Pulver leiten muss; so entsteht das *tetrolsaure Natrium*, $C^3H^3CO^2Na$. Die freie Säure krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Täfelchen, ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, zerfliesst nicht an der Luft, wohl aber unter einer Glocke, deren Wände mit Wasser benetzt sind; schmilzt bei 76° und destillirt, scheinbar unter theilweiser Zersetzung bei 197—205°. Sie ist geruchlos, mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und addirt Brom. Das Additionsproduct ist flüssig, wandelt sich aber unter Entwicklung von HBr in eine feste, krystallinische Masse um. Fast alle Salze der Tetrolsäure sind löslich. Die Lösung des Na-salzes liefert unlösliche Niederschläge nur mit Quecksilberchlorid und Kupfervitriollösung der etwas Ammoniak beigegeben war. Selbst das Silbersalz ist löslich und leicht reducirbar, ebenso das Goldsalz; Quecksilberoxydulnitrat gibt einen weissen Niederschlag, welcher bei gewöhnlicher Temperatur Quecksilber ausscheidet. Beim Erhitzen im Vacuum auf über 200° spaltet sich die Säure vollständig in Allylen und CO^2. Zum Theil die gleichen Angaben über die Eigenschaften der Tetrolsäure machte auch G. W. Kahlbaum [1]).

Vor drei Jahren signalisirte Eug. Demarçay die Bildung einer Anzahl neuer Säuren. Er erhielt dieselben durch succesive Einwirkung von Brom und alkoholischem Kali auf alkylsubstituirte Acetessigster [2]). Später [3]) beschrieb er den Verlauf der Reaction beim Isobutylacetessigester genauer. In mehreren Mittheilungen macht er nunmehr [4]) genauere Angaben über die Eigenschaften dieser Körper. Die vom Verf. den Säuren gegebenen Namen glaubten wir am besten im Deutschen wiederzugeben, durch die Bezeichnungen Heptilsäure und Hexilsäure, Pentilsäure u. s. w. Die aus den dibromirten Acetessigestern entstehenden sauerstoffreicheren Säuren

---

1) Berl. Ber. 12, 2338.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 183; 1877, 210.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 191; 214.
4) Compt. rend. 88, 126; 289; 341; siehe auch Ber. Ber. 12, 379; 670; 842.

wurden früher von E. D. als »acide hexenique, acide pentenique« etc. bezeichnet, welche Namen wir durch Hexensäure, Pentensäure übersetzten. Diese Säuren werden nunmehr »acide oxyheptique, acide oxyhexique, acide oxypentique« genannt, was wir durch Oxyheptilsäure, Oxyhexilsäure, Oxypentilsäure u. s. w. übersetzen. Wir lassen hier eine Beschreibung dieser Säuren folgen.

Tetrilsäure, $3C^4H^4O^2 + H^2O$, aus Monobrommethylacetessigester, bildet beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösungen schöne, trikline Krystalle; sie ist ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Behufs Reinigung wird sie aus Chloroform, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, umkrystallisirt; Schmp. 183°; gibt mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung. *Pentilsäure*, $3C^5H^6O^2 + H^2O$, aus Monobromäthylacetessigester, schmilzt bei 127—128°, bildet beim Verdunsten wässeriger Lösungen, schöne, sehr leicht spaltbare orthorombische Krystalle; leicht löslich in heissem Chloroform, wenig in kaltem. *Hexilsäure*, $3C^6H^8O^2 + H^2O$, aus Monobrompropylacetessigester, krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten wässrigen Lösung in prachtvollen, perlmutterglänzenden Blättchen; Schmp. 126°. *Isohexilsäure* (früher Hexilsäure genannt) $3C^6H^8O^2 + H^2O$, aus Monobromisopropylacetessigester krystallisirt beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung in grossen, orthorhombischen Prismen, Schmp. 124°. *Heptilsäure* ist früher beschrieben worden [1]). Diese Säuren zeigen in ihrem chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit einander. Bei 300° destilliren sie unter starker Zersetzung und Abscheidung von Kohle. Mit Basen bilden sie 3 Reihen complicirt zusammengesetzter Salze. Ist $A = C^4H^4O^2$, $C^5H^6O^2$, etc. und $B = 1$ Mol. Basis z. B. CaO, BaO etc. so sind die Formeln der Salze $2A + B$, $3A + B$ und $5A + 2B$. Rauchende Salpetersäure verwandelt die Säure in krystallisirende, noch nicht näher untersuchte Nitrosäuren. Schwefelsäure löst die Säuren und verändert sie selbst bei 100° noch nicht. Brom und Chlor werden direct addirt; es entstehen flüssige, durch kaltes Wasser nicht zersetzbare Verbindungen. Wasserstoff in st. nasc. sowohl aus Natriumamalgam in saurer oder alkalischer Lösung, als auch aus Zink und Säure ist ohne Einwirkung. PCl^5 zersetzt sie unter Bildung von HCl, $POCl^3$ und chlorhaltigen, flüssigen Verbindungen. Die Tetrilsäure gibt dabei eine bei 171—172° unter spurenweiser Zersetzung siedende Chlorverbindung $C^4H^4Cl^2O$, welche schwachen, angenehm aromatischen Geruch besitzt, von Was-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 191.

ser, Alkohol, Ammoniak und Kali selbst bei 100° nicht angegriffen wird und das spec. Gew. 1,471 bei 10° hat. Nach einer späteren Mittheilung [1]) geht dieses Chlorid an der Luft in *Monochlorcrotonsäure* über. Mit Brom und Chlor verbindet es sich leicht. $C^4H^4Cl^2Br^2O$ schmilzt bei 67—67,5° unter Abgabe von wenig Brom und Bromwasserstoff. $C^4H^4Cl^4O$ schmilzt bei 48—48,5°. Beide Verbindungen krystallisiren prachtvoll und werden von Wasser, Alkohol, Ammoniak und Kali in der Kälte nicht angegriffen. Rauchende Salpetersäure löst das Chlorid $C^4H^4Cl^2O$ unter Bildung eines Nitrokörpers; Schwefelsäure löst es ebenfalls, jedoch langsam, mit prachtvoll purpurrother Farbe. Das Chlorid, $C^5H^6Cl^2O$, aus Pentilsäure siedet unter etwas stärkerer Zersetzung bei 189—192°. Die Homologen dieser Chloride sind nicht ohne Zersetzung flüchtig. Kaustisches Kali mit wenig Wasser zersetzt die Säuren bei 150° unter Bildung vom ameisensaurem und einem homologen fettsauren Salz, z. B. nach der Gleichung: $C^4H^4O^2 + 2KOH = C^3H^5O^2K + CHO^2K$. Die um je ein Sauerstoffatom reicheren Säuren, welche aus dem dibromirten Alkylacetessigester entstehen, werden wie folgt beschrieben: *Oxytetrilsäure*, $3C^4H^4O^3 + H^2O$, schmilzt bei 203—204°, krystallisirt aus kochendem Wasser in Warzen, welche aus feinen Nadeln bestehen; sie ist sehr löslich in Aether, Alkohol, unlöslich in Chloroform, ebenso wie ihre Homologen, ziemlich löslich in kaltem Wasser. *Oxypentilsäure*, $3C^5H^6O^3 + H^2O$, Schmp. 193°; gleicht der vorigen Säure, ist jedoch weniger löslich in kochendem Wasser und krystallisirt anders. *Oxyhexilsäure*, $3C^6H^8O^3 + H^2O$, aus Dibrompropylacetessigester; Schmp. 173—174°; krystallisirt aus Wasser in kleinen Blättchen. *Isooxyhexilsäure*, $3C^6H^8O^3 + H^2O$, aus Dibromisopropylacetessigester; Schmp. 186—187°; bildet aus Alkohol krystallisirt schöne, klinorhombische Krystalle; der isomeren Säure sehr ähnlich, nur in Wasser weniger löslich. Sämmtliche Säuren zersetzen Carbonate und bilden leicht krystallisirbare Salze der allgemeinen Formel $3C^nH^{2n-5}MO^3 + M^2O$. Mit Alkohol auf 150° erhitzt bilden sie Ester. Aus Zink und Salzsäure entwickelter Wasserstoff wird in st. nasc. von den Säuren gebunden. Aus Oxytetrilsäure bildet sich so eine *Hydroxytetrilsäure*, $C^4H^6O^3$, welche leicht krystallisirt, bei 110° schmilzt, und in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Die homologen Hydrosäuren sind dieser sehr ähnlich. Phosphorpentachlorid wirkt auf Oxytetrilsäure und ihre Homologen ein unter Bildung von HCl, $POCl^3$ und öligen Chlor-

1) Bull. soc. chim. 32, 610.

verbindungen. Das Chlorid aus Oxytetrilsäure $C^4H^3Cl^3O$ lässt sich wie seine Homologen nicht unzersetzt destilliren. Von Alkohol werden die Chloride zersetzt unter Bildung von Estern. Die Derivate der Tetrilsäure haben die Formeln $C^4H^3ClO(OC^2H^5)^2$ und $C^4H^3O(OC^2H^5)^3$. Diese Ester liefern bei der Behandlung mit wässerigem Ammoniak Amide; z. B. $C^{12}H^9O^3(NH^2)^6$, welche sich jedoch leichter aus dem Chlorid darstellen lassen. Bezüglich der Betrachtungen über die Constitution dieser Säuren verweisen wir auf die letzte Mittheilung in den Comptes rendus.

Tawildarow [1]) ist es nicht gelungen, die Angabe Alsberg's bezüglich der Entstehung von *Triäthylglycerin* beim Erhitzen von Acroleïn mit absolutem Alkohol und Essigsäure zu bestätigen. Glycerin gibt unter dem Einfluss von Kalk: Aceton, eine bei 160° siedende Verbindung $C^6H^{12}O$ und Gase, welche von Brom nicht absorbirt werden, aber beim Verbrennen Kohlensäure geben.

Durch Einwirkung von Natriumacetat in Lösung auf *Propionaldehyd* erhielten Ad. Lieben und S. Zeisel [2]) ein dem **Crotonaldehyd** homologes Condensationsproduct der Formel $C^6H^{10}O$ als durchdringend stechend riechende, bei 137° siedende Flüssigkeit. Dieselbe verbindet sich gleich dem Crotonaldehyd mit Brom und mit Natriumbisulfit. Die Reduction mittelst nascirenden Wasserstoffs liefert unter gewissen Bedingungen ein Gemenge eines gesättigten Alkohols mit einem ungesättigten. So liefert Crotonaldehyd als Hauptproduct den normalen Butylalkohol. Es scheint dadurch ein Mittel an die Hand gegeben, um von den niedrigeren Alkoholen zu den höhern aufzusteigen. Nähere Untersuchungen sind noch im Gange. —

MEHRATOMIGE SÄUREN.

Ueber die *Siedepunkte der Ester und Aether-Ester der Oxysäuren* gibt L. Schreiner [3]) eine Zusammenstellung, über die wir bereits berichtet haben [4]).

Glycosaures *Calcium* enthält nach C. Böttinger [5]), wenn es aus verdünnter, kalter Lösung krystallisirt, stets 4 Mol. Krystallwasser; aus stark eingeengten und übersättigten Lösungen scheidet es sich aber mit 3 Mol. H^2O ab. Mit $CaCl^2$ bildet es ein nadel-

1) Berl. Ber. 12, 1487.
2) Berl. Ber. 12, 570.
3) Berl. Ber. 12, 179, Ann. Ch. 197, 1.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 550.
5) Ann. Ch. 198, 227; Berl. Ber. 12, 464.

förmig krystallisirendes Doppelsalz der Formel: $(C^2H^3O^3)^2Ca + CaCl^2 + 2H^2O$ [1]).

*Schwefel*milchsäure. C. Böttinger [2]). Auch aus brenztraubensaurem Kalium und Schwefelwasserstoff bereitet C. B. nunmehr die *Schwefeldimilchsäure* [3]).

Nitromilchsäure, $CH^3\text{-}CH(ONO^2)\text{-}COOH$, spaltet sich beim Stehen gänzlich in HCN, Oxalsäure und Wasser (L. Henry [4])).

Zur Ergänzung einer früheren Mittheilung von Fr. Matthey [5]) theilt A. Geuther [6]) mit, dass er unter den Reactionsproducten von Natrium auf ein Gemisch von Jodäthyl und Phosgenäther noch Propionsäure und *Aethylmilchsäure* nachgewiesen habe, welche Erstere er für ein Zersetzungsproduct der Letzteren durch HJ ansieht. Die Producte, welche obige Reaction liefert, sind also: Kohlensäureäther, Aethyldiacetsäureäther, Aethylmilchsäure und zwei ölige Producte, der Classe der Acetone oder Alkohole angehörig, von der Zusammensetzung $C^9H^{18}O^2$ und $C^{20}H^{34}O^2$.

Zur Darstellung von *Monochlormilchsäure* und *Dichlorpropionsäure* benutzten A. Werigo und G. Melikoff [7]) mit gutem Erfolg die Einwirkung von Salzsäure auf Glycerinsäure. Man erhält nach dreitägigem Erhitzen von Glycerinsäure mit dem halben oder vierbis fünffachen Volum bei 0° gesättigter Salzsäure beide Säuren. Die Monochlormilchsäure ist eine syrupartige Flüssigkeit, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie ist nicht ohne Zersetzung destillirbar; auch die Salze und der Aether sind sehr unbeständig. Ammoniak bildet einen dem Serin ähnlichen basischen Körper, Silberoxyd führt wieder in Glycerinsäure über. Anscheinend dieselbe Chlormilchsäure entsteht auch wie P. Melikoff [8]) später angibt bei der directen Vereinigung von *Acrylsäure* mit *unterchloriger Säure*. Ammoniak verwandelt den Aethyläther dieser Chlormilchsäure ebenfalls in eine dem *Serin (Amidomilchsäure)* sehr ähnlichen Körper. Auch V. v. Richter [9]) erhielt eine Monochlormilchsäure, welche mit der oben genannten vielleicht identisch ist und zwar auf folgende Weise: Je 5 Gr. Epichlorhydrin wurden in 3—4 Thle. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,38 gelöst und auf dem Wasserbad erwärmt. Es trat eine heftige Reaction unter Ent-

1) Ann. Ch. **198**, 210.
2) Ann. Ch. **196**, 103; Jahresber. f. r. Ch. 1878. 195.
3) Ber. Ber. **12**, 1425.
4) Berl. Ber. **12**, 1837.
5) Jen. Ztschr. **7**, 218; J. pr. Ch. [2] **6**, 160.
6) Jen. Zeitschr. **13**, 29.
7) Berl. Ber. **12**, 178.
8) Berl. Ber. **12**, 2227.
9) J. pr. Ch. [2] **20**, 193.

wicklung von salpetrigen Dämpfen ein, nach deren Beendigung noch einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt wurde, bis der Geruch von Chlorpikrin auftrat. Das Product wurde dann in Wasser gegossen und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess nach dem Verdunsten eine dicke Flüssigkeit, die noch *Chlornitrohydrin* enthielt und sich nicht ganz in Wasser löste; die wässerige Lösung wurde mit Aether geschüttelt, der dann einen krystallinisch erstarrenden Verdampfungsrückstand hinterliess. Mit Hülfe des löslichen Calciumsalzes gereinigt, krystallisirte die Monochlormilchsäure in schön ausgebildeten, grossen, flachen Prismen; sie ist an der Luft zerfliesslich, und sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich; Schmp. 77—78°. Das Calciumsalz bildet einen dicken, nicht krystallisirenden Syrup, der sich leicht unter Bildung von $CaCl^2$ zersetzt.

In einer ausführlichen Abhandlung beschreibt E. Duvillier [1]) die normale *Aethyl-* und *Methyl-α-***oxybuttersäure** und deren Derivate; Aethyl-α-oxybuttersaures Kalium, -Natrium, -Barium, -Zink, -Kupfer, -Silber, -Methyl (Sdp. 156—158°), -Aethyl (Sdp. 156—170°), ferner das Amid (schöne Tafeln, löslich in Wasser, Schmp. 68—69°). Von Derivaten der Methyl-α-oxybuttersäure werden beschrieben: Kalium-, Natrium-, Barium-, Zink- und Silbersalz, sowie Aethylester (Sdp. 159—161°) und Methylester (Sdp. 150—155°), Amid (feine Nadeln, Schmp. 77—78°). Der Siedepunkt des *α-Brombuttersäure-methylesters* wird angegeben zu 165—172°.

Oxybuttersäure und *Aethoxybuttersäure*, $CH^2_CH(OC^2H^5)_CH^2_CO^2H$, vgl. Crotonsäure pag. 188. Die letztere ist nach A. Pinner [2]) flüssig und siedet bei ca. 213—220°.

Eine *Chloroxybuttersäure*, $C^4H^7ClO^3$, hat J. v. Hörmann [3]) aus Epichlorhydrin und HCN dargestellt. Syrup; Salze unkrystallisirbar.

Die von M. Saytzeff bei Oxydation des Allyldimethylcarbinols erhaltene **Oxyvaleriansäure** liefert nach A. Semljanitzin und A. Saytzeff [4]) beim Erwärmen ihres Aethylesters mit PCl^3 den Aethylester der *β-Dimethacrylsäure*, welcher Verf. die Formel $(CH^3)^2{=}C{=}CH_COOH$ geben, während Oxyvaleriansäure $(CH^3)^2{=}COH_CH^2_COOH$ ist. Die ungesättigte Säure schmilzt bei 68,5 bis 69°. W. v. Miller [5]) zeigt, dass seine durch Oxydation von

1) Ann. chim. phys. [5] 17, 527, siehe über Methyloxybuttersäure auch Compt. rend. 88, 598.
2) Berl. Ber. 12, 2057.
3) Berl. Ber. 12, 24.
4) Ann. Ch. 197, 72.
5) Berl. Ber. 12, 1542; Ann. Ch. 200, 261.

Isobutylameisensäure dargestellte Oxysäure [1]), deren Bildung der von Dimethylacrylsäure (siehe pag. 193) vorausgeht, identisch ist mit der obigen Oxyvaleriansäure. (Ueber eigenthümliche Krystallisationserscheinungen des Kupfersalzes siehe Abb.) W. v. M. nennt sie β-*Hydroxyisobutylameisensäure.* Isomer mit dieser Oxyvaleriansäure ist die von W. v. Miller [2]) durch Oxydation der Aethylmethylessigsäure durch übermangansaures Kali erhaltene Säure. Diese *α-Hydroxyäthylmethylessigsäure,* $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3\text{-}CH^2}{CH^3}\rangle COH\text{-}COOH$, ist identisch mit der von Frankland und Duppa dargestellten Aethylmethyloxalsäure, schmilzt aber bei 68° und nicht wie Fr. und D. angeben bei 63°. Ihr Bariumsalz, $(C^5H^9O^3)^2Ba$, ist wasserfrei. Aus dem Aethylester dieser Säure lässt sich mit PCl^3 *Methylcrotonsäure,* Schmp. 65° [Bariumsalz, $(C^5H^7O^2)^2Ba+4H^2O$] gewinnen, während sie beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure nicht zersetzt wird, und erst beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 115—130° während 208 Stunden Methylcrotonsäure (neben etwas CO) liefert. Aus der ausführlichen Abhandlung von W. v. M. entnehmen wir noch folgende Angaben: Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol (ein Gemisch von Jsobutylameisensäure und Methyläthylessigsäure) gibt bei Oxydation mit $KMnO^4$ eine Säure $C^5H^8O^2$ (Schmp. 69,5 bis 70°; Bariumsalz + $2H^2O$, Krystallmessung der Säure siehe Abh.) aus Methyläthylessigsäure entstehend, die nicht identisch ist mit der nach Rohrbeck [3]) aus α-Methyl-β-oxybuttersäure oder β-Hydroxyaethylmethylessigsäure, und nach Frankland und Duppa aus Aethylmethyloxalsäure entstehenden Methylcrotonsäure; letztere schmilzt bei 65° und ihr Ba-salz enthält $4H^2O$. Ausserdem entsteht neben einer langsam krystallisirenden, bei 63° schmelzenden Säure (vielleicht Aethylmethyloxalsäure) eine syrupöse Hydroxyvaleriansäure. Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen: β-*Hydroxyisobutylaminsäure,* $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}\rangle COH\text{-}CH^2\text{-}COOH$, Schmp. 69,5°, entsteht durch Oxydation des Allyldimethylcarbinols und der Isobutylameisensäure, gibt bei Destillation mit verd. Schwefelsäure Dimethylacrylsäure. — *α-Hydroxyisobutylameisensäure* (Schmidt u. Sachtleben [4])) $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}\rangle CH\text{-}CHOH\text{-}COOH$, Schmp. 82°, aus α-Bromisobutyl-

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 190.
2) Berl. Ber. 12, 1544; Ann. Ch. 200, 280.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 197.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 196.

ameisensäure, lässt sich nicht in eine ungesättigte Säure verwandeln. — *α-Hydroxyäthylmethylessigsäure*, $\begin{matrix}CH^3_CH^2\\CH^3\end{matrix}\rangle COH_COOH$, Schmp. 68°, aus Aethylmethylessigsäure durch Oxydation, identisch mit Aethylmethyloxalsäure gibt bei Destillation mit Schwefelsäure Ameisensäure und einen ketonartigen Körper (ähnlich wie nach P. Silber [1]) die *Diäthoxalsäure*). — *β-Hydroxyäthylmethylessigsäure* (Rohrbeck's α-Methyl-β-oxybuttersäure) $\begin{matrix}CH^3_CHOH\\CH^3\end{matrix}\rangle CH_COOH$, gibt mit Schwefelsäure Methylcrotonsäure, welche Säure übrigens verschieden ist von der aus Valeriansäure durch Oxydation direct entstehenden Methylcrotonsäure, welche letztere wahrscheinlich aus der oben erwähnten syrupösen Hydroxyvaleriansäure entstanden war.

Oxybaldriansäure (aus Baldriansäure, Brom etc.) gibt bei Gährung Buttersäure (P. Giacosa [2])).

β-Methyl-propyl-äthylenmilchsäure nennt Semljanizin [3]) eine durch Oxydation des Allylmethylpropylcarbinols entstehende Säure. Dieselbe ist syrupös; Silbersalz, prismatische, sternartig gruppirte Krystalle; Ca- und Ba-salz syrupös, langsam krystallinisch werdend. S. gibt der Säure die Formel $CH^3_COH\langle\begin{matrix}CH^2_CH^2_CH^3\\CH^2_COOH\end{matrix}$. Schirokoff [4]) berichtet über **β-Diäthyläthylenmilchsäure**, $(C^2H^5)^2{=}COH_CH^2_COOH$, aus Allyldiäthylcarbinol, aus Wasser in dünnen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirend, Schmp. 71—73°, Silbersalz flockiger, krystallinischer Niederschlag; und **β-Dipropyläthylenmilchsäure**, $(C^3H^7)^2{=}COH_CH^2_COOH$, aus Allyldipropylcarbinol in Wasser schwer löslich, syrupartig; Silbersalz krystallinisch.

J. Stolnikoff [5]) gibt an, dass **Leucinsäure** (aus Bromcapronsäure) als Calciumsalz durch gefaultes Fibrin bei Gegenwart von Calciumcarbonat in Gährung versetzt wird; ein Theil geht durch Reduction in Capronsäure über, der grössere Theil wird unter Entwicklung von CO^2, H^2, CH^4 und Bildung von Buttersäure und Essigsäure gespalten.

Oxycapronsäure, Diäthoxalsäure und Oxyhydroäthylcrotonsäure siehe bei Säuren $C^nH^{2n-2}O^2$ (Aethylcrotonsäure u. ff. pag. 193).

In dem *Pyropissit* von Thüringen, eine in den Braunkohlen führenden Gegenden vorkommende Kohlenvarietät hat H. Schwarz [6])

---

1) Inauguraldiss. München 1877.
2) Z. phys. Ch. 8, 52.
3) Berl. Ber. 12, 2375.
4) Berl. Ber. 12, 2375.
5) Z. phys. Ch. 1, 345.
6) Dingl. pol. J. 232, 465.

das Anhydrid einer Säure entdeckt, welche nach der Formel $C^{27}H^{54}O^{3}$ zusammengesetzt ist und mit dem Namen **Oxycerotinsäure** belegt wurde. Durch Kochen des Pyropissits mit Alkohol liess sich das Anhydrid der neuen Säure extrahiren, welches sich aus der Lösung in gelblichen Körnern abschied; kochender mit etwas Kalilauge vermischter Alkohol entzog dem Pyropissit 57 % organische Substanz und lieferte eine Lösung des Kaliumsalzes der Säure. Das Kaliumsalz krystallisirt in kleinen feinen Nädelchen, hat aber im Uebrigen alle Eigenschaften einer Seife. Die daraus abgeschiedene Säure krystallisirt aus Ligroin in kleinen, weissen Warzen, die aus mikroskopischen Nädelchen sich zusammensetzen. Der Erstarrungspunnt der Säure liegt bei 76°. Kaliumsalz ist $C^{27}H^{53}O^{3}K + 2H^{2}O$; Natriumsalz $C^{27}H^{53}O^{3}Na$; Bariumsalz $(C^{27}H^{53}O^{3})^{2}Ba$; krystallisirt. Silbersalz $C^{27}H^{53}O^{3}Ag$. Die Ester, durch Einleiten von HCl in die alkoholischen Lösungen sind $C^{27}H^{53}O^{3}(C^{2}H^{5})$ und $C^{27}H^{53}O^{3}(C^{5}H^{11})$ ölförmig. Auf die Beschreibung der Versuche der Destillation von Pyropissit mit überhitztem Wasserdampf, sowie einige Bemerkungen über Ozokerit sei verwiesen.

A. Downes und Th. P. Blunt[1]) machen Mittheilung über das Verhalten der **Oxalsäure** und *der Oxalate* im Sonnenlicht.

Malonsäure. Zur *Darstellung der Malonsäure* löst H. v. Miller[2]) 100 Gr. Monochloressigsäure in einer Schale in 200 Gr. Wasser, neutralisirt mit ca. 75 Gr. Kaliumcarbonat und setzt 70 Gr. Cyankalium (98%) zu, und erwärmt gelinde; die Flüssigkeit geräth in heftiges Kochen und die Reaction ist bald beendet; die Lösung bleibt nahezu farblos; nun kocht er mit 100 Gr. Aetzkali unter steter Erneuerung des verdampfenden Wassers bis kein Ammoniak mehr entweicht; die mit starker Salzsäure übersättigte Lösung dampft er dann zur Trockene, pulvert und extrahirt sie wiederholt mit Aether, welcher nach dem Verdunsten eine braun gefärbte Flüssigkeit hinterlässt, die in der Kälte zu einem Krystallbrei von Malonsäure erstarrt; von diesem wird etwas Flüssigkeit abgesetzt und diese noch weiter eingedampft, wobei sie nochmals Krystalle von Malonsäure liefert. So erhielt H. v. M. 75 Gr. einer noch gelb gefärbten Malonsäure, was ungefähr 70 % der berechneten Ausbeute entspricht. H. v. M. zeigt ferner, dass bei Anwendung einer kleineren Menge von KOH oder von Salzsäure zur Zersetzung der Cyanessigsäure schlechtere Ausbeuten erhalten werden. Das *Kaliumsalz der Malonsäure* erhielt H. v. M. in durchsichtigen,

1) R. Soc. Proc. **29**, 219. 2) J. pr. Ch. [2] **19**, 326.

schön ausgebildeten Krystallen von monoklinem Habitus; sie enthalten 2 Mol. Krystallwasser, verwittern nicht im Exsiccator, zerfliessen an feuchter Luft, schmelzen beim Erhitzen und geben erst bei ca. 175° ihr Krystallwasser vollständig ab. Die *Electrolyse des malonsauren Kaliums* lieferte fast nur CO^2 und H. Eine kleine Menge Kohlenwasserstoff wurde von Brom absorbirt, wobei ein in der Kälte krystallinisch erstarrendes Bromid entstand, welches 89,31 % Br. (im Mittel) enthielt; bei der Destillation des Bromids ging zuerst eine 88,5 % Br enthaltende Substanz über. H. v. M. hält daher die Anwesenheit von Methylenbromid für ausgeschlossen. E. Grimaux und J. Tscherniak [1]) beschreiben ihr Verfahren zur *Darstellung der Malonsäure* aus Monochloressigester und geben an, dass sie damit 34 % vom Gewicht der Monochloressigsäure an Malonsäure erhalten. Wir verweisen auf diese Mittheilung.

Zur *Darstellung der Malonsäure* benützt M. Conrad [2]) mit gutem Erfolge nachstehendes Verfahren. Man löst Monochloressigsäure in etwas Alkohol und neutralisirt unter guter Kühlung durch verdünnte Natronlauge. Hierauf setzt man die berechnete Menge Cyankalium in wässriger Lösung hinzu und vollendet die Umsetzung schliesslich durch Erhitzen. Hierauf gibt man die gleiche Menge Natronlauge, wie die zum Neutralisiren gebrauchte, hinzu und treibt durch Kochen alles Ammoniak aus. Die durch Salzsäure neutralisirte Lösung scheidet beim Versetzen mit Chlorcalcium malonsaures Calcium ab. Die Darstellung des *Malonsäureäthylesters* geht nach demselben Autor in lohnender Weise (40—50 % Ausbeute) von statten, wenn man das nach obigem Verfahren gewonnene malonsaure Calcium bei 150° trocknet und mit der vierfachen Menge des zur Esterbildung erforderlichen, absoluten Alkohols sowie der dem Calcium entsprechenden Menge concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach etwa 24 Stdn. ist die Reaction beendigt und man erhält, nach Entfernung des meisten Alkohols durch Abdestilliren, auf Zusatz von Wasser den Ester abgeschieden. Der Malonsäureäthylester vermag ebenso wie der Acetessigester Natrium aufzunehmen. M. Conrad [3]) gelangte durch Zersetzen dieser Natriumverbindungen durch Jodalkyle zu *ein-* und *zweifach substituirten Malonsäureestern* nach dem Schema
$COOC^2H^5_CHNaCOOC^2H^5 + JX = COOC^2H^5_CHX_COOC^2H^5 + NaJ$ u.
$COOC^2H^5_CNaX_COOC^2H^5 + JY = COOC^2H^5_CYX_COOC^2H^5 + NaJ.$
Er trug in ein Gemisch von 16 Gr. Malonsäureäthylester mit 15 Gr.

1) Bull. soc. chim. **31**, 338.
2) Berl. Ber. **12**, 749.
3) Berl. Ber. **12**, 749.

absolutem Alkohol 2,3 Gr. Natrium ein und fügte gleich darauf 16 Gr. Jodäthyl hinzu. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Reaction vollendet; es wurde nahezu die theoretische Menge des Aethylmalonsäureaethylesters vom Sdp. 208 bis 210° erhalten. Durch Verseifung desselben mit Kalilauge konnte die *Aethylmalonsäure* vom Schmp. 111,5° erhalten werden. 36 Gr. dieses Esters lieferten mit 60 Gr. absolutem Alkohols gemischt mit 4,6 Gr. Natrium und der entsprechenden Menge Jodäthyl den bei 223° siedenden Diäthylmalonsäureäthylester, aus dem die in Wasser schwer lösliche, mit Pimelinsäure isomere Säure vom Schmp. 112° gewonnen wurde. Entsprechend lieferten Natriummalonsäureester und Benzylchlorür den bei 203° siedenden Benzylmalonsäureester und die bei 117° schmelzende, in Wasser leicht lösliche, schön krystallisirende *Benzylmalonsäure*, die beim Erhitzen auf 180° *Hydrozimmtsäure* lieferte.

Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf festen, alkoholfreien Natriummalonsäureaethylester erhielt M. Conrad [1]) den bei 250—255° siedenden Formyltricarbonsäureester und aus diesem durch Verseifen die bei 129° schmelzende *Formyltricarbonsäure* $CH(COOH)^3$ (s. pag. 219). Bei Anwendung von Monochloressigsäureester erhielt C. Full [2]) nach demselben Verfahren den Aethenyltricarbonsäureaethylester als farblose, ölige, bei 275—280° siedende Flüssigkeit. Die *Aethenyltricarbonsäure*, $C^2H^3(COOH)^3$, ist krystallinisch, in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 159°. Heinrich Züblin [3]) bemerkt hierzu, dass er, bevor er von Conrad's Arbeit Kenntniss hatte, durch successive Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf den Malonsäureäthylester einen Ester $CH(CH^3)=(COOC^2H^5)^2$, den *Isobernsteinsäureäthylester*, erhalten habe und ihm somit auf diesem Wege die *Synthese der* **Isobernsteinsäure** geglückt sei.

Bernsteinsäureanhydrid entsteht nach R. Anschütz [4]) aus Succinylchlorid und Oxalsäure. Derselbe beschreibt genauer *Dibrombernsteinsäuredimethylester*, Schmp. 61,5—62° (Krystallmessung siehe Abh. und pag. 115) und *Dibrombernsteinsäurediäthylester*, Schmp. 58° (Krystallmessung siehe Abh. und pag. 115).

Bernsteinsäureisoamylester aus bernsteinsaurem Silber und Isoamyljodid, ist flüssig; Sdp. 289,9° unter 728 Mm. Druck; spec. Gew. 0,9612 bei 13° (Guareschi und Del Zanna [5])).

1) Berl. Ber. 12, 752; 1236.
2) Berl. Ber. 12, 752; 1236.
3) Berl. Ber. 12, 1112.
4) Berl. Ber. 12, 2281.
5) Berl. Ber. 12, 1699.

Die *Dibrombernsteinsäure* lässt sich, wie E. Bandrowski[1]) fand, nicht unzersetzt in wässriger Lösung kochen. Als Producte dieser Zersetzung nennt er Brommaleïnsäuren vom Schmp. 129 bis 130° und 172°. Erstere entsteht beim einfachen Kochen, letztere beim Erhitzen mit Wasser im Rohre auf 140°. Die Bildung von *Metabrommaleïnsäure* als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dibrombernsteinsäure aus Brom und Bernsteinsäure wurde schon von Kekulé[2]) beobachtet (siehe hierzu pag. 212). Verf. verspricht Versuche zur nähern Kenntniss dieser Säuren anzustellen.

Dibrombernsteinsäure und *Isodibrombernsteinsäure*, Bild. und Verhalten siehe bei Fumar- und Maleïnsäure, pag. 212.

Tribrombernsteinsäure aus Brommaleïnsäure und Bromfumarsäure siehe bei Fumar- und Maleïnsäure, pag. 213.

Brenzweinsäure erhält man als Hauptproduct der Einwirkung von Cyankalium auf Allylchlorid in alkoholischer Lösung, offenbar durch Verseifung des zunächst gebildeten Propylencyanids (siehe dies). In wässriger Lösung bilden sich nur geringe Mengen. (Pinner[3]))

Behandelt man nach Edm. Bourgoin[4]) eine verdünnte Lösung von *Citradibrombrenzweinsäure* mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd, so scheidet sich sofort Bromsilber aus; sobald die Hälfte des Broms als Bromsilber gefällt ist wird Silberoxyd gelöst; man setzt um dieses zu fällen etwas Salzsäure zu und verdunstet nun die saure Lösung; es hinterbleibt ein syrupöser Rückstand von *Bromcitraconsäure*, $C^5H^5BrO^4$. Diese Säure ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, nicht krystallisirbar; gibt mit Kali ein krystallinisches, zerfliessliches, leicht unter Bildung von KBr sich zersetzendes Kaliumsalz, $C^5H^3BrO^4K^2$. Dessen Lösung mit Silbernitrat versetzt gibt einen weissen Niederschlag des Silbersalzes $C^5H^3BrO^4Ag^2$. Lässt man Silberoxyd auf eine concentrirte Lösung der Citradibrombrenzweinsäure einwirken, so erwärmt sich die Masse, es entweicht CO^2 und zurück bleibt *Bromcrotonsäure* (Schmp. 63°). Wird das saure Kaliumsalz der Bromcitraconsäure verdampft, so soll sich beim Verdampfen in der Kälte KBr und eine syrupöse Säure $C^5H^4O^4$, beim Eindampfen in der Wärme aber CO^2 und Bromcrotonsäure bilden.

Suberinsäure und **Azelainsäure.** R. S. Dale und C. Schor-

1) Berl. Ber. **12**, 344.
2) Ann. Ch. Ph. **130**, 5 und 10.
3) Berl. Ber. **12**, 2053.
4) Bull. soc. chim. **31**, 251, 388; Compt. rend. **88**, 343; **89**, 418.

lemmer [1]) beschreiben die Darstellung beider Säuren aus Ricinusöl und aus Kork. Durch Erhitzen von korksaurem Calcium resultirt, neben etwas *normalem Hexan*, und einem sehr hochsiedendem Oele, *Suberon*, Sdp. 179—181°, $C^9H^{12}O$. Mit Salpetersäure erwärmt wird dies zuerst zu α-Pimelaldehyd, sodann zu *Pimelinsäure* oxydirt. Schmp. 100°; krystallisirt aus heissem Wasser, in grossen, rechtwinkligen rhombischen Platten. Pimelinsaures Silber ist in Wasser schwer löslich, wird nicht vom Licht geschwärzt. Das Calciumsalz ist leichter in kaltem, als in warmem Wasser löslich, das Bariumsalz krystallisirt in durchsichtigen, 1 Molecül Krystallwasser enthaltenden rhombischen Platten. Versuche aus Azelainsäure das dem Suberon entsprechende homologe Glied darzustellen, scheiterten.

Fumarsäure und **Maleïnsäure.** R. Fittig und C. Petri [2]) untersuchten die Bromadditionsproducte und Substitutionsproducte dieser beiden Säuren sehr eingehend, um zu beweisen, dass die sog. *Isobrommaleïnsäure ein Derivat der Fumarsäure, also Bromfumarsäure* ist. Wird *Fumarsäure* mit Brom und Wasser einige Zeit auf 100° erhitzt, so geht sie glatt in *Dibrombernsteinsäure* über; langsam erfolgt die Vereinigung bei gewöhnlicher Temperatur, einerlei ob viel oder wenig Wasser zugegen ist. *Maleïnsäure* reagirt mit Brom in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur viel rascher; zunächst bildet sich ein Gemisch von Fumarsäure und *Isodibrombernsteinsäure* und nach längerer Zeit geht Erstere in Dibrombernsteinsäure über. (Ganz analog verhält sich die Maleïnsäure bekanntlich gegen HBr; ein Theil geht in Fumarsäure über, der Rest verbindet sich mit HBr.). Um beide dibromirte Bernsteinsäuren darzustellen ist es am zweckmässigsten 10 Thle. Maleïnsäure mit 10 Thln. Wasser und 14 Thln. Brom mehrere Tage in Berührung zu lassen. Es scheidet sich Dibrombernsteinsäure aus, die Mutterlauge enthält die Isosäure. — Besser als durch Erhitzen des Bariumsalzes der Dibrombernsteinsäure erhielt man durch Kochen der freien Säure die *Brommaleïnsäure;* die Säure schmilzt bei 128°; die vermeintliche Metabrommaleïnsäure, welche neben der Ersteren entstehen soll ist unreine Brommaleïnsäure. Durch Erhitzen von Isodibrombernsteinsäure mit Wasser wurde die bei 177—178° schmelzende *Isobrommaleïnsäure* (Bromfumarsäure) erhalten. Die vermeintliche Parabrommaleïnsäure, welche gleichzeitig neben der Isobrommaleïnsäure entstehen soll ist nur eine unreine Isobrommaleïn-

1) Ch. Soc. J. Sept. 1879, 684; Ann. Ch. **199**, 144.
2) Ann. Ch. **195**, 56.

säure. Sowohl Brommaleïnsäure (der Versuch wurde einmal auch mit einer aus Bernsteinsäure bereiteten Brommaleïnsäure angestellt) als auch Isobrommaleïnsäure gehen bei Behandlung mit Natriumamalgam in Fumarsäure und weiter in Bernsteinsäure über. Maleïnsäure für sich mit Natriumamalgam und H^2O in Berührung bildet nicht Fumarsäure, sondern direct Bernsteinsäure. Destillirt man Isobrommaleïnsäure so geht sie in *Brommaleïnsäureanhydrid* über. Bromwasserstoff verbindet sich mit Brommaleïnsäure und mit Isobrommaleïnsäure, mit letzterer viel langsamer zu Gemischen von Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure. Auch Brommaleïnsäureanhydrid gibt mit HBr diese Producte. Beide Säuren verbinden sich, die Isosäure langsamer als die andere, mit Brom zu *Tribrombernsteinsäure*, $\begin{array}{l}CBr^2\text{-}COOH\\|\\CHBr\text{-}COOH\end{array}$, nadelförmige Krystalle; Schmp. 136 bis 137°. Diese Tribrombernsteinsäure zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser schon bei 60° in CO^2, HBr und *Dibromacrylsäure*, $C^3H^2Br^2O^2$, welche in sehr grossen, prachtvoll glänzenden, blättrigen Krystallen auftritt; Schmp. 85—86°; Sdp. 243—250°, wobei theilweise Zersetzung; in Alkohol und Aether sehr leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich. Beim Erkalten der heissgesättigten Lösung scheidet sie sich als ein Oel ab, welches krystallinisch erstarrt. 100 Thle. der bei 20° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 3,355 Thle. Dibromacrylsäure. Bariumsalz, $(C^3HBr^2O^2)^2Ba + 2\frac{1}{2}H^2O$, viereckige Tafeln; Calciumsalz, $(C^3HBr^2O^2)^2Ca + 3\frac{1}{2}H^2O$, prächtige, lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln; Aethylester, $C^3HBr^2O^2(C^2H^5)$, wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit, Sdp. 212—214°. Mit HBr in conc. Lösung verbindet sich die Dibromacrylsäure selbst bei 100° nur langsam und unvollständig; es entsteht wenig einer bei 53° schmelzenden Säure, welche wohl *Tribrompropionsäure* ist. Die von Bourgoin seiner Zeit als bei Einwirkung von Brom und H^2O auf Dibrombernsteinsäure entstehend, beschriebene *Tribrombernsteinsäure* [1]) erkannte Verff. als ein im Wesentlichen aus Dibrombernsteinsäure mit wenig *Dibrommaleïnsäure* (wohl richtiger Dibromfumarsäure) Schmp. 112° bestehendes Gemenge. Am Schlusse ihrer Abh. fassen die Autoren ihre Resultate in folgende Sätze zusammen:

1) Monobrommaleïnsäure und Isobrommaleïnsäure spalten sich beide durch Destillation in Monobrommaleïnsäureanhydrid und H^2O, die sich beim Umschütteln zu Monobrommaleïnsäure vereinigen

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 224.

(Maleïnsäure und Fumarsäure geben bei der Destillation Maleïnsäureanhydrid).

2) Durch Kochen mit verd. Bromwasserstoffsäure geht Monobrommaleïnsäure in Isobrommaleïnsäure über (Anschütz [1]). Maleïnsäure geht bei der gleichen Behandlung in Fumarsäure über).

3) Mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt, addirt Monobrommaleïnsäure gleich HBr bei gewöhnlicher Temperatur unter theilweiser Umlagerung zu Isobrommaleïnsäure; Isobrommaleïnsäure verbindet sich damit erst bei langem Stehen, rasch dagegen bei 100° (Maleïnsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt, lagert rasch HBr an, indem sie theilweise in Fumarsäure übergeht; Fumarsäure verbindet sich mit HBr erst bei 100°).

4) Monobrommaleïnsäure verbindet sich mit Leichtigkeit mit Brom in der Kälte; bei der Isobrommaleïnsäure geht die Vereinigung mit Brom langsamer von Statten (Maleïnsäure verbindet sich augenblicklich mit Brom zu Isodibrombernsteinsäure unter theilweiser Umlagerung in Fumarsäure. Letztere vereinigt sich mit Brom in der Kälte nur bei lange dauernder Einwirkung.).

Aus dieser Zusammenstellung erhellt die vollkommenste Analogie der Isobrommaleïnsäure mit Fumarsäure. Diese Säure ist daher als *Bromfumarsäure* zu betrachten.

Ueber die *Constitution der Maleïn- und Fumarsäure* stellt V. v. Richter [2]) Betrachtungen an und verwirft die von Fittig aufgestellten Formeln, statt deren er die folgenden annimmt:



Maleïnsäure. Fumarsäure.

R. Fittig [3]) weist diese Einwürfe energisch zurück.

Ueber *Fumar-* und *Maleïnsäureester* berichten J. Ossipoff [4]) und R. Anschütz [5]). Die Ester der Fumarsäure wurden von R. A. sowohl durch Einwirkung von Alkyljodiden auf fumarsaures Silber als auch von Salzsäuregas auf die Lösung der Fumarsäure im betreffenden Alkohol erhalten; J. O. hat sie nur nach dem letzteren Verfahren dargestellt. Die Ester der Maleïnsäure stellten beide Autoren durch Erhitzen von C^2H^5J (J. O. u. R. A.) oder CH^3J (R. A.) mit maleïnsaurem Silber dar. Beim Einleiten von

1) Briefl. Mitth. an R. Fittig, von R. F. und C. P. bestätigt.
2) J. pr. Ch. [2] **20**, 173.
3) Ann. Ch. **200**, 96.
4) Berl. Ber. **12**, 2095.
5) Berl. Ber. **12**, 2280.

Salzsäuregas in die alkoholischen Lösungen der Maleïnsäure entstanden stets nur die betreffenden Ester der Fumarsäure. — *Fumarsäuredimethylester*, $C^2H^2(COOCH^3)^2$, bildet weisse Krystalle, Schmp. 102° (R. A.) 105—107° (J. O.), Sdp. 192° (Th. i. D.); er ist schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich, und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, ihnen einen angenehmen Geruch ertheilend; sublimirt selbst bei gewöhnlicher Temperatur leicht. Brom führt ihn in den bei 61—62° schmelzenden *Dibrombernsteinsäureester* über (R. A.). Nach J. O. entsteht sowohl aus Fumar- als aus Maleïnsäure der Fumarsäuredimethylester, der sich aus den mit Salzsäuregas gesättigten methylalkoholischen Lösungen der Maleïnsäure als lange, prismatische Krystalle, aus der Fumarsäurelösung als krystallinischer Niederschlag abscheidet. — *Fumarsäurediäthylester*, $C^2H^2(COOC^2H^5)^2$, Sdp. 218—218,5° (R. A.), 225—227° (J. O.)[1]; spec. Gew. 1,0522 bei 17°; gibt mit Brom *Dibrombernsteinsäurediäthylester*, Schmp. 58° (R. A.). In diesen beiden Estern liegen, wie R. A. bemerkt, Verbindungen vor, welche Brom so leicht addiren, wie irgend eine Maleïnsäureverbindung. Beim Verseifen mit $Ba(OH)^2$ geben beide Ester fumarsaures Barium, $C^2H^2(COO)^2Ba + 3H^2O$, das in kleinen, durchsichtigen, weissen, prismatischen Krystallen erhalten wird. — *Maleïnsäuredimethylester*, $\begin{matrix} CH\text{-}COOCH^3 \\ \| \\ CH\text{-}COOCH^3 \end{matrix}$, farblose Flüssigkeit, spec. Gew. 1,1529 bei 14°; Sdp. 205° (Th. i. D.). Brom verwandelt ihn zuerst in den entsprechenden Fumarsäureester und dann in Dibrombernsteinsäuredimethylester. (R. A.) — *Maleïnsäurediäthylester*, $C^2H^2(COOC^2H^5)^2$, farblose Flüssigkeit. Sdp. 225° (Th. i. D.), ähnlich riechend wie der entsprechende Fumarsäureester (R. A.), lauchartig riechend (J. O.). Gibt mit Brom den bei 58° schmelzenden Dibrombernsteinsäurediäthylester (R. A. u. J. O.), während ihn Jod beim Erhitzen quantitativ in Fumarsäurediäthylester überführt (R. A.). Beim Verseifen mit Baryt geben beide Ester maleïnsaures Barium, $C^2H^2(COO)^2Ba + H^2O$.

Ueber Monobrommaleïn- und Monobromfumarsäureester theilt R. A. noch Folgendes mit. Durch Einwirkung der Alkyljodide auf die Silbersalze (monobrommaleïnsaures Silber ist nach dem Ausfällen deutlich krystallinisch, monobromfumarsaures Silber aber amorph) entstanden: *Monobromfumarsäuredimethylester*, C^2HBr

1) R. A. bemerkt, dass sowohl der Schmp. des Fumarsäuredimethylesters als auch der Sdp. des Diäthylesters von J. O. wohl in Folge von Ungenauigkeit seines Thermometers zu hoch angegeben wurde.

$(COOCH^3)^2$, aus Aether krystallisirt gut ausgebildete, compacte, durchsichtige Krystalle, Schmp. 30°. — *Monobrommaleïnsäuredimethylester*, fast farblose Flüssigkeit, die bei 30—40 Mm. Druck bei 126—129°, bei gewöhnlichem Druck bei 237—238° (Th. i. D.) siedet. Mit Jod erwärmt, geht er in Monobromfumarsäuredimethylester über. — *Monobrommaleïnsäurediäthylester*, $\begin{matrix} CH_COOC^2H^5 \\ \| \\ CBr_COOC^2H^5 \end{matrix}$, fast farblose Flüssigkeit, Sdp. 143° bei 30—40 Mm., 256° bei 760 Mm. (Th. i. D.); spec. Gew. 1,4095 bei 17,5°. Alle drei Ester greifen die Haut stark an.

Maleïnsäureanhydrid, stellte R. A. dar, indem er sowohl die bei der Destillation der Aepfelsäure überdestillirende Maleïnsäure als auch den Retortenrückstand mit Acetylchlorid behandelte. Er erhielt so aus 1000 Gr. Aepfelsäure 200 Gr. reines Maleïnsäureanhydrid; Schmp. 53°, Sdp. 202° (Th. i. D.) [1]). Trockene Salzsäure verwandle Maleïnsäure nicht in Fumarsäure. Aus Eisessig lässt sich Maleïnsäure unverändert umkrystallisiren.

S. Tanatar [2]) hat bei Einwirkung molecularen Silbers auf Dichloressigester bei 220° und von Natrium auf in Aether gelösten Dichloressigester bei gewöhnlicher Temperatur, Destillation der entstandenen Ester mit Baryt *maleïnsaures Barium* erhalten.

Durch *Oxydation der Fumarsäure* mit $KMnO^4$ [Salpetersäure (spec. Gew. 1,2—1,4) reagirt nicht] erhielt J. Ossipoff [3]) neben Spuren von Aldehyd und viel CO^2, eine bei 99—101° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Säure, deren Lösung mit Gypswasser Fällung gibt. Ausführlicher berichtet hierüber S. Tanatar [4]). Derselbe erhielt neben Oxalsäure eine in Alkohol schwer lösliche Säure, die er *Bioxyfumarsäure* nennt; sie stellt einen weissen, schön krystallinischen Körper dar, der in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich ist, jedoch weniger als Oxalsäure; in heissem Wasser ist sie wenig mehr löslich; aus der Lösung krystallisirt sie in Form von kleinen, harten Krystallen; sie löst sich wenig in Alkohol und gar nicht in Aether, beim Erwärmen bis 200° wird sie nicht verändert, bei höherer Temperatur bläht sie sich auf ohne zu schmelzen, wobei eine sauer reagirende Flüssigkeit überdestillirt und Kohle zurückbleibt. Sie hat die Formel $C^4H^4O^6$. Verf. beschreibt genau das Verhalten vieler Salze dieser Säure, worauf verwiesen sei. Der Di-

1) Hier bemerkt Anschütz, dass Fumarylchlorid durch Oxalsäure in Fumarsäure verwandelt werde.

2) Berl. Ber. 12, 1563.

3) Berl. Ber. 12, 2096.

4) Berl. Ber. 12, 2293.

äthylester, $C^4H^2O^6(C^2H^5)^2$, aus Silbersalz und C^2H^5J, siedet bei 280—290°. Mit Acetylchlorid reagirt dieser Ester und es entsteht eine halbflüssige Acetylverbindung, welche bei der Analyse 84,33% der Acetylmenge ergab, welche in dem *Diacetyldiäthylester*, $C^4O^6(C^2H^5)^2(C^2H^3O)^2$, enthalten sein sollte.

Citraconsäureanhydrid entsteht nach R. Anschütz [1]) aus Citraconsäure und Acetylchlorid.

Als **Homoitakonsäure** bezeichnen Markownikoff und Krestownikoff [2]) eine Säure, welche in Form ihres Aethylesters bei Einwirkung von Natriumäthylat oder -methylat auf α-Chlorpropionsäureester neben Alkohol und Aethylmilchsäureester entsteht. Die Säure ist krystallinisch, schmilzt bei 170—171°. Da sie zweibasisch und nach der Formel $C^6H^4O^4$ zusammengesetzt ist, so steht sie zur Adipinsäure in derselben Beziehung wie Itakonsäure zur Brenzweinsäure. Es ist jedoch Verff. noch nicht gelungen, sie direct mit Halogen oder Haloïdsäuren zu verbinden. Sie halten es daher für möglich, dass die Säure einen geschlossenen Ring von 4 C. enthalte und nach der Formel

$$\begin{array}{l} CO^2H_CH_CH^2 \\ \quad\ | \qquad | \\ CH^2_CH_CO^2H \end{array}$$

constituirt sei.

Acetylendicarbonsäure [3]) wurde von E. Bandrowski [4]) weiter untersucht. Die Säure wird durch Wasserstoff aus Natriumamalgam leicht in Bernsteinsäure verwandelt. Kupfersalz der Acetylendicarbonsäure, $C^4O^4Cu + 3H^2O$, bildet blaue, stark glänzende, harte Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem Wasser zersetzbar. Silbersalz gibt mit Salpetersäure u. A. Cyansilber. Mit Brom verbindet sich die Säure zu *Dibromacetylendicarbonsäure*, $C^4H^2Br^2O^4$ (Dibromfumarsäure), nebenbei entsteht etwas Bromoform. Die Bromsäure bildet grosse, durchsichtige Krystalle; beginnt bei 217° sich zu zersetzen und schmilzt bei 219—220°. Sie ist verschieden von Kekulé's *Dibrommaleïnsäure* [5]) scheint aber bei Destillation in diese überzugehen. Die Addition von $2Br^2$ an Acetylendicarbonsäure gelang nicht. Beim gelinden Erwärmen mit Wasser zersetzt sich die Acetylendicarbonsäure unter Entwicklung von CO^2 und entsprach die freiwerdende Kohlensäuremenge annähernd der Gleichung $C^4H^2O^4 = CO^2 + C^3H^2O^2$. Ueber letztere Säure $C^3H^2O^2$, die bei 145° schmilzt und gut krystallisirende Salze liefert wird nicht näher berichtet.

---

1) Berl. Ber. **12**, 2281, Anm.
2) Berl. Ber. **12**, 1489.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 205.
4) Berl. Ber. **12**, 2212.
5) Ann. Ch. Ph. **180**, 3.

C. Böttinger[1]) theilt Näheres über die bei der *trockenen Destillation* der **Glycerinsäure** entstehende Substanz[2]) mit. Er nennt dieselbe *Glycuvinsäure*, gibt ihr die Formel $C^4H^5O^3$, erwähnt, dass sie »keineswegs den Charakter einer Säure besitzt« und doch Salze zu bilden vermag. Das Bariumsalz sei $C^8H^9baO^6 + H^2O$. Die Glycuvinsäure wird vollkommen zersetzt, wenn sie in eine wässerige Lösung der ca. fünffachen Menge von kaustischem Kali eingetragen wird, die Lösung eingedampft und der Rückstand längere Zeit geschmolzen wird. Es entstehen Essigsäure und Ameisensäure. Neben Glycuvinsäure bilden sich noch bei der trockenen Destillation der Glycerinsäure Essigsäure, Brenztraubensäure und eine hoch (über 200°) siedende, noch nicht näher untersuchte Säure.

Hexerinsäure ein *Homologes der Glycerinsäure* siehe bei Säuren $C^nH^{2n-2}O^2$ (Aethylcrotonsäure) pag. 195.

Isoäpfelsäure. M. Schmöger[3]) theilt mit, dass er nun ein nadelförmig krystallisirendes Silbersalz, $C^4H^4O^5Ag^2$, sowie ein krystallisirtes Zinksalz der Isoäpfelsäure dargestellt, das aus der durch Zersetzung der Isoäpfelsäure gebildeten Milchsäure, dargestellte Zinksalz analysirt und nach der Formel $(C^3H^5O^3)^2Zn + 3H^2O$ zusammengesetzt gefunden habe.

Unter dem Namen **Oxypyroweinsäure** hat Demarcay[4]) eine aus acetoessigsaurem Aethyl und Cyanwasserstoff und Zersetzung des resultirenden Cyanids durch verdünnte Säuren dargestellte Säure beschrieben. Nach der Darstellungsweise erscheint dieselbe das der Aepfelsäure nächsstehend homologe Glied $H^3C\text{–}C(OH)COOH$. Die-



selbe hat nun S. H. Morris[5]) genauer studirt. Sie ist sehr hygroscopisch, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, und krystallisirt in Nadelgruppen. Schmp. 108°. Das Bariumsalz $C^5H^6BaO^5$, $2H^2O$ ist sehr zerfliesslich, unkrystallisirbar. Im Gegensatz zu Demarcay's Bemerkung wird dasselbe nicht durch siedendes Wasser zersetzt. Calcium- und Kaliumsalze sind ebenfalls höchst hygroscopisch. Das Silbersalz krystallisirt leicht in Tafeln. Weder Blei noch Kupfersalz konnten rein erhalten werden. Mit rauchender Salzsäure auf 130—140° erhitzt, zersetzt sich die Säure völlig in CO^2 und Buttersäure oder Isobuttersäure.

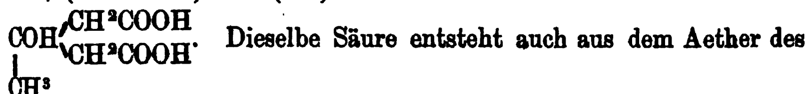
---

1) Ann. Ch. **196**, 92.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 201.
3) J. pr. Ch. [2] **19**, 168; s. auch Jahresber. f. r. Ch. 1876, 179.
4) Compt. rend. **82**, 1337.
5) Ch. Soc. J. Jan. 1880, 6.

Der trocknen Destillation unterworfen, lieferte die Säure Citraconsäureanhydrid.

Durch *Einwirkung von Blausäure auf Methylacetessigester* bei 80° erhielt Heinr. König [1]) ein Additionsprodukt, das beim Erhitzen mit reiner Salzsäure ein Gemenge von **Oxyadipinsäure**, $C^6H^{10}O^5$, mit ihrem Anhydrid lieferte, woraus durch Chloroform die Säure rein erhalten wurde. Durch Umsetzung des Bariumsalzes mit kohlensaurem Natrium wurde das Natronsalz $C^6H^8O^5Na^2$ und aus diesem mittelst Silbernitrat das oxydipinsaure Silber, $C^6H^8O^5Ag^2$ als weisser flockiger Niederschlag erhalten.

β-Methyloxyglutarsäure, $C^6H^{10}O^5$, aus Diallylmethylcarbinol durch Oxydation, beschreibt Sorokin [2]). Die Säure hat die Consistenz eines Syrups, zersetzt Carbonate schon in der Kälte und liefert Salze, von denen nur das Silber- und Kupfersalz krystallinisch sind. K-, Ca-, Ba-, Zn- und Pb-salz sind amorph. Kupfersalz, $(C^6H^8O^5Cu)^2 + Cu(HO)^2 + H^2O$. Die freie Säure hat die Formel:



$COH(CH^3)\langle{}^{CH^2COOH}_{CH^2COOH}$. Dieselbe Säure entsteht auch aus dem Aether des Diallylcarbinols (Rjabinin [3])).

Oxyhydrosorbinsäure, $C^6H^{10}O^3$, siehe bei Säuren $C^nH^{2n-2}O^2$ (Hydrosorbinsäure) pag. 197.

Formyltricarbonsäureester (M. Conrad [4])) ist eine farblose, angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die zwischen 254 und 260° übergeht. Spec. Gew. = 1,10 bei 19° gegen Wasser von 15°. Kalilauge verseift zu Malonsäure unter Bildung von CO^3K^2; die Darstellung der freien Formyltricarbonsäure, deren Möglichkeit aus der Analyse einer später als unrein erkannten Substanz erst gefolgert wurde, scheint auf diesem Wege nicht ausführbar zu sein.

E. O. v. Lippmann [5]) berichtet über das Vorkommen von **Tricarballylsäure** (Schmp. 187°) im Rübensafte.

Oscar Ficinus [6]) empfiehlt chemisch reine **Weinsäure** durch Zersetzung des weinsauren Zinks mittelst Schwefelwasserstoff darzustellen. H. Goldenberg [7]) berichtet über Darstellung der Weinsäure aus Weinstein.

1) Berl. Ber. **12**, 768.
2) Berl. Ber. **12**, 2374.
3) Berl. Ber. **12**, 2375.
4) Berl. Ber. **12**, 1236; siehe auch pag. 210.
5) Berl. Ber. **12**, 1649. Fr. Weyr Zeitschrift d. Centralver. f. Rübenzuckerindustrie 8 Heft.) fand den Schmp. der Tricarballylsäure bei 165—168°.
6) Arch. Pharm. [3], **14**, 310.
7) Dingl. p. J. **234**, 152.

Die Bedingungen, welche bei der **Bestimmung der Weinsäure** in rohem Weinstein zur Erlangung guter Resultate eingehalten werden müssen, hat B. J. Grosjean [1]) weitläufig beschrieben.

Erhitzt man nach G. Bouchardat [2]) Weinsäure mit 6—7 Thln. Schwefelsäure (enthaltend 50 % SO^3) allmählig auf 40—50°, so entwickelt sich reichlich CO und SO^2 mit wenig CO^2. Die Masse wird nach Beendigung der Gasentwicklung in viel kaltes Wasser gebracht und nun zunächst durch Barytwasser die Schwefelsäure, dann ein unlösliches Bariumsalz, welches G. B. als »Tartrilate de baryte« bezeichnet gefällt; in Lösung bleiben *glycolsaures* und *brenztraubensaures* Barium.

Desoxalsäure. V. v. Richter und Jos. Klein [3]) bestätigten gelegentlich einer sorgfältigen Untersuchung alle früher von Löwig [4]) über *Desoxalsäure* und *Desoxalsäureäther* gemachten Angaben. Sie beschreiben zunächst die Darstellung des Desoxalsäureäthers dessen Formel $C^{11}H^{18}O^8$ ist (die krystallographische Beschreibung siehe Abh.), ferner analysirten sie das Bariumsalz, $(C^5H^3O^8)^2Ba^3 + 2H^2O$, sowie das Calciumsalz, $(C^5H^3O^8)^2Ca^3$. Die freie Desoxalsäure krystallisirt schlecht und enthält nach dem Trocknen im Exsiccator anscheinend kein Krystallwasser, und ist dann amorph, zieht aber an feuchter Luft Wasser an, wird krystallinisch und hat die Formel $C^5H^6O^8 + H^2O$. Mit Acetylchlorid gibt der Desoxalsäureäther ein nicht krystallisirendes Monacetylderivat, und mit Acetanhydrid ein nicht krystallisirendes Diacetylderivat; Benzoylchlorid erzeugt nicht krystallisirende Mono- und Dibenzoylverbindungen. Ester der Salpetersäure konnten nicht dargestellt werden. Schliesslich wurde noch die Spaltung der Desoxalsäure in CO^2 und Traubensäure constatirt; die Bildung von Glyoxylsäure wurde dabei nicht beobachtet. Die so gewonnene *Traubensäure* war chemisch identisch mit der natürlichen, in ihrem krystallographischen Verhalten jedoch völlig verschieden. Die Constitution der Desoxalsäure betrachten Verff. entsprechend dem Schema $\begin{matrix} COH = (CO^2H)^2 \\ | \\ CHOH - (CO^2H) \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH = (CO^2H)^2 \\ | \\ C(OH^2 - (CO^2H) \end{matrix}$.

Durchaus hiervon abweichende Angaben über Desoxalsäureäther machte seiner Zeit H. Brunner [5]). Neuerdings [6]) theilt derselbe Folgendes mit: durch Erhitzen von 1 Mol. des krystallisirenden Desoxalesters mit 3 Mol. Chloracetyl im Rohre entsteht ein Diace-

1) Ch. Soc. J. Juni 1879, 341.
2) Compt. rend. **89**, 99.
3) J. pr. Ch. [2] **20**, 146.
4) J. pr. Ch. **88**, 139; **84**, 1.
5) Berl. Ber. **8**, 974.
6) Berl. Ber. **12**, 542; Arch. sc. ph. nat. [2], **1**, 449.

tylderivat, $C^6H^3(C^2H^3O)^2(C^2H^5)^3O^9$, als farbloses Oel. Br. bezeichnet die in demselben enthaltene dreibasische, fünfatomige Säure $C^6H^8O^9$ als *α-Desoxalsäure*. Die *β-Desoxalsäure* nimmt er als in dem unkrystallinischen Desoxalsäureester enthalten an, konnte indessen noch keine Verbindung erhalten, die auf die Constitution dieser Säure einen sichern Schluss gestattete. Bei langem Stehen schieden sich aus dem Ester der β-Säure Krystalle von *Tartronsäure* aus, was Verf. veranlasst, die β-Säure als eine dreibasische, sechsatomige Säure, als eine *Dioxycitronensäure*, aufzufassen. Indem er für Desoxalsäure die Formel $C^6H^8O^9$ wählt, nennt er Löwig's Desoxalsäure, $C^5H^6O^8$, *Traubencarbonsäure*, glaubt jedoch, dass Löwig's Salze dieser Säure möglicherweise Tartronate gewesen sein könnten. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen sei auf die Abhandlung verwiesen.

Als **Carboxytartronsäure**, $C^4H^4O^7$ oder $OH_C\equiv(CO^2H)^3$, wird von M. Gruber [1]) nunmehr die früher [2]) von ihm als Dicarboxylweinsäure beschriebene, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Protocatechusäure in ätherischer Lösung entstehende Säure bezeichnet, während die durch Kohlensäureabspaltung daraus entstehende Säure als *Tatronsäure* erkannt wurde. Die Tatronsäure wurde durch Analyse, sowohl für sich, als auch als Barium-, Cadmium und basisches Bleisalz identificirt, sowie durch ihre Ueberführung in *Glycolid*.

Citronensäure ist nach Gottlieb Stein [3]) im Safte der Blüthen von *Drosera intermedia* enthalten. G. St. vermuthet, dass sie in allen Droseraceen vorkomme. In 20 Thle. trockenem Aether lösen sich nach E. O. v. Lippmann [4]) 1,8246 Thle. krystallisirte Citronensäure.

Neutrales Ammoniumcitrat, $C^6H^5O^7(NH^4)^3 + H^2O$, erhielt Fausto Sestini [5]) in krystallisirtem Zustande, als er die Lösung des Salzes in einer Ammoniakatmosphäre verdunsten liess. Die Krystalle sind zerfliesslich und geben schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak ab.

J. Conen [6]) beschreibt die Darstellung des *Citronensäuretriäthylesters*. Derselbe siedet unter den nebenverzeichneten Drucken bei folgenden Temperaturen: 30—35 Mm., 212—213°; 100 Mm. 230—233°; 200 Mm. 253—255°; 300 Mm. 261—263°; spec. Gew.

1) Wien. Ann. 1879, 7; Berl. Ber. **12**, 514.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 364.
3) Berl. Ber. **12**, 1603.
4) Berl. Ber. **12**, 1650.
5) Gaz. ch. it. **9**, 298.
6) Berl. Ber. **12**, 1653.

1,1369 bei 20° (bezogen auf Wasser von 4°). *Teträthylcitronensäureester* $C^3H^4{<}^{OC^2H^5}_{(COOC^2H^5)^3}$, siedet bei 237—238° unter 145 bis 150 Mm. Druck; spec. Gew. 1,1022 bei 20° (bezogen auf Wasser von 4°). Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid zersetzen den Triäthylester unter Bildung des bei 250—253° unter 250 Mm. Druck siedenden Esters $C^3H^3(COOC^2H^5)^3$, spec. Gew. 1,1064; wahrscheinlich *Aconitsäureäthylester*.

Ueber *Borcitronensäure* berichtet in ausführlicher Abhandlung Ed. Scheibe [1]). Die Resultate seiner Arbeit fassen sich in folgende Sätze zusammen: »Die Bordicitronensäure bildet sich nur, wenn 2 Atome Citronensäure und 1 Atom Borsäure in Lösungen zusammentreffen; die Verbindung ist eine sehr schwache, durch stärkere Mineralsäuren und Basen zerfällt sie wiederum in Borsäure und Citronensäure.« — »Die Triborcitronensäure (3 Atome Borsäure und 1 Atom Citronensäure) bildet sich nur in den neutralen citronensauren Salzen.« — »Die Diborcitronensäure (2 Atome Borsäure und 1 Atom Citronensäure) entsteht in den einfach citronensauren Salzen« — »Die Monoborcitronensäure (1 Atom Borsäure und 1 Atom Citronensäure) in zweifach citronensauren Salzen«. Verf. beschreibt näher folgende Salze; $C^6H^5O^7K^3 + 3BO(OH)$; $C^6H^4O^7K^2(BO)^2 + 2H^2O$; $C^6H^6O^7K(BO) + H^2O$; $(C^6H^6O^7)^2HK(BO)^2 + 2H^2O$ (Krystallbeschreibung siehe Abb.); ferner ähnliche Magnesium-, sowie einige Mangan-, Kupfer-, Kupfer-Kalium- und Bleisalze.

Gluconsäure. M. Hönig [2]) gibt an, dass durch Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung von Traubenzucker Gluconsäure direct gebildet wurde nach der Gleichung: $C^6H^{12}O^6 + 2Br + H^2O = C^6H^{12}O^7 + 2HBr$. Durch Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) auf Gluconsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhielt M. Hönig die zuerst von Siewert [3]) beschriebene *Cassonsäure* (resp. deren Salze), welche er als nach der Formel $C^3H^3(OH)^3(COOH)^2$ zusammengesetzt bezeichnet. Neben Cassonsäure bildet sich etwas Oxalsäure. Lässt man die Salpetersäure bei 40—50° auf Gluconsäure einwirken, so entsteht Weinsäure, der wahrscheinlich etwas Traubensäure beigemischt ist. O. Grieshammer [4]) untersuchte die Einwirkung von Brom auf Rohrzuckerlösungen. Nach ihm verläuft die Zersetzung nach der Gleichung: $C^{12}H^{22}O^{11} + 2Br + 2H^2O = C^6H^{12}O^7 + C^6H^{12}O^6 + 2HBr$. Die entstehende Säure $C^6H^{12}O^7$ nennt O. G. *Gluconsäure*, obgleich er sie für »keineswegs identisch mit der Glu-

1) Pharm. Z. Russl. 18, 257; 289; 321.
2) Wien. Ber. 78, II 704.
3) Liebig's Jahresber. 1859, 548.
4) Arch. Pharm. [3] 16, 193.

consäure, welche Hlasiwetz und Habermann aus dem Traubenzucker gewonnen«, erklärt. Das Kohlehydrat $C^6H^{12}O^6$ ist Fruchtzucker. Neben Fruchtzucker bildet sich jedoch noch ein *gummiartiger Körper*, dessen einprocentige Lösung im Polarisationsapparat von Mitscherlich eine Ablenkung von 2,7° nach links zeigte. Säure, Zucker und Gummi entstehen zu annähernd gleichen Theilen. Also nur 1/3 des Zuckers wird zu Gluconsäure oxydirt. Die Gluconsäure von O. G. bildet einen dicken, nicht krystallisirenden Syrup, $C^6H^{12}O^7 + 2H^2O$. Sie wird durch Ueberführen in Zinksalz und Fällen dieses aus wässeriger Lösung durch 90%igen Alkohol gereinigt. Bariumsalz, $(C^6H^{11}O^7)^2Ba + 2H^2O$, lange, feine Nadeln; Calciumsalz $(C^6H^{11}O^7)^2Ca + 2H^2O$, grosse, warzenförmige Krystallhaufen; Zinksalz, $(C^6H^{11}O^2)^2Zn + 5H^2O$, durch Weingeist gefällt, weisser Niederschlag; Silbersalz, $C^6H^{11}O^7Ag$, leicht zersetzlich; neutrales Bleisalz, $(C^6H^{11}O^7)^2Pb$ und basisches Bleisalz, $C^6H^8O^7Pb^2$, Niederschläge; Kaliumsalz, $C^6H^{11}O^7K + 3H^2O$, seideglänzende Nadeln; Ammoniumsalz, $C^6H^{10}O^7(NH^4)^2 + 6H^2O$, feine Nadeln.

Aus saurem zuckersaurem Kalium erhielt Ch. J. Bell [1]) bei Einwirkung von PCl^5 *Chlormuconsäure* identisch mit der aus Schleimsäure dargestellten Chlormuconsäure. Die Aethylester der nach beiden Methoden dargestellten Chlormuconsäuren waren identisch und schmolzen bei 95—96°. Zu demselben Resultat gelangte H. de la Motte [2]). Derselbe erhielt durch Erhitzen der Zuckersäure mit HJ auf 140—150° *Adipinsäure*, Schmp. 148—149°; allerdings nur in sehr geringer Menge.

Glyoxylsäure. C. Böttinger [3]) berichtet über einige Umwandlungen der Glyoxylsäure. Wird in eine neutrale, kalt gesättigte Lösung von glyoxylsaurem Calcium klares Kalkwasser eingetröpfelt, so entsteht eine weisse, flockige Fällung, welche beim Umschütteln pulvrig wird; dieselbe enthält 25,74% Ca und könnte ein basisches Calciumglyoxylat sein. Dieses Salz soll sich beim Kochen mit H^2O in glycolsaures und oxalsaures Calcium zersetzen. Blausäure und Salzsäure verwandeln die Glyoxylsäure unter Entwicklung von CO^2 in Glycolsäure. Schwefelwasserstoff bildet mit Glyoxylsäure ein krystallisirendes Additionsproduct $C^4H^4SO^5$ (Schmp. 78—82°), dann Thiodiglycolsäure und eine (wahrscheinlich schwefelfreie?) Säure, deren Calciumsalz nicht krystallisirt erhalten wurde. Bei Anwesenheit von Silberoxyd zersetzte der Schwefelwasserstoff die Glyoxyl-

1) Berl. Ber. 12, 1272.
2) Berl. Ber. 12, 1571.
3) Ann. Ch. 198, 203.

säure zu *Sulfoglycolsäure*, *Sulfodiglycolsäure* und einem schwefelhaltigen Oel [n($C^2H^8S^2O$)]. Alkoholisches Ammoniak und Glyoxylsäure [1]) geben in der Kälte eine *Amidoglyoxylsäure*, welche beim Kochen ihrer Ammoniumsalze Condensation erleidet und deren Calciumsalz einen weissen Niederschlag bildet. Neben dieser Amidoglyoxylsäure bildet sich noch ein, zunächst in der alkoholischen Lösung bleibender rother Farbstoff. Ueber die Einwirkung von Anilin auf Glyoxylsäure ist schon berichtet [2]). Auch H. Debus [3]) bringt eine Notiz über Glyoxylsäure. Er vertheidigt die Formel $C^2H^8O^3 + H^2O$.

Mesoxalsäure liefert nach C. Böttinger [4]) bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur und in Anwesenheit von Silberoxyd Thioglycolsäure, CO^2 und etwas Oxalsäure.

A. Hilger [5]) hat in einem diabetischen Harn **Acetessigester** gefunden, indem er den Harn mit dem 6—5ten Theil concentrirter Salzsäure destillirte und im Destillat Alkohol durch die Jodoformeration und Aceton, nach mehrfacher fractionirter Destillation durch vorsichtige Oxydation der zuerst übergehenden Antheile mit Chromsäuremischung, als Ameisensäure nachwies. Zur quantitativen Bestimmung des Acetessigesters wurde derselbe in Jodoform überführt und dieses gewogen. Eine Extraction des Esters durch Ausschütteln des mit Essigsäure angesäuerten Harns mit Aether gelang nicht [6]).

F. Allihn [7]) beschreibt folgende Metallsalze des *Acetmonochloressigesters* [8]) Kupfersalz, $Cu\left(CCl\begin{matrix}CO_CH^3\\COOC^2H^5\end{matrix}\right)^2$ aus Ester und ammoniak. Kupfersulfatlösung, grünes Pulver, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, schöne grüne, stark glänzende, vierseitige Blättchen; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Essigester, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. (Aus dem *Acetdichloressigester* lässt sich kein Kupfersalz darstellen); Mg-salz, weisse, seideglänzende Nadeln; Nickelsalz, hellgrünes, Kobaltsalz, hell rosenrothes Pulver, dem Kupfersalz analog zusammengesetzt.

Ueber die *Oxydationsprodukte der Laevulinsäure* hat B. Tollens [9]) Untersuchungen angestellt, um die Identität seiner Säure mit der **β-Acetopropionsäure** Conrad's [10]) dadurch völlig sicher zu

1) S. auch Berl. Ber. **12**, 244.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 198.
3) Berl. Ber. **12**, 134.
4) Berl. Ber. **12**, 1956.
5) Ann. Ch. **195**, 314.
6) Siehe Rupstein, Centr. f. med. Wissensch. 1874. N. 55.
7) Berl. Ber. **12**, 1298.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 212.
9) Berl. Ber. **12**, 334.
10) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 213.

stellen. Nöldecke [1]) hatte aus der Acetopropionsäure durch Oxydation Bernsteinsäure erhalten; es gelang T., durch Oxydation der aus dem Silbersalz abgeschiedenen reinen Laevulinsäure ebenfalls Bernsteinsäure zu bekommen. Ausserdem bildeten sich noch Essigsäure, Oxalsäure, Ameisensäure (?), Kohlensäure und Cyanwasserstoffsäure. Als Oxydationsmittel wurde Salpetersäure angewendet, da bei Gebrauch Chromsäuregemischs die Abscheidung der Produkte sehr erschwert war. Die Bildung von Bernsteinsäure und Kohlensäure spricht für die Formel $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH$, die auch der Acetopropionsäure zukommt. Die Identität beider ist sonach ausser allem Zweifel.

Durch vollständige *Reduction der* **Furfurangelikasäure** hat Paul Tönnies [2]) eine *Azelaïnsäure* erhalten. 1 Gr. der aus ersterer erhaltenen *Furonsäure* wurde mit 7—8 Gr. Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 0,5 Gr. rothem Phosphor 6 Stunden auf 195—200° erhitzt. Der Schmelzpunkt der aus Chloroform umkrystallisirten Säure lag bei 117—118°; dieselbe scheint die *normale Azelaïnsäure* zu sein.

Durch Uebergiessen der von ihm früher beschriebenen *Dibrombrenzschleimsäure* mit Bromwasser hat Paul Tönnies [3]) einen *Aldehyd der* **Mucobromsäure**, $C^4H^2Br^2O^2$, erhalten. Derselbe schmilzt bei 88° und ist in Wasser, Aether und Chloroform leicht löslich. Aus ätherischer Lösung krystallisirt er in sternförmig gruppirten, unter einem Winkel von 60° sich kreuzenden Nadeln. Bei gelindem Erwärmen mit einer Chromsäurelösung geht er in Mucobromsäure über, die mit der aus Brenzschleimsäure gewonnenen identisch ist. Einwirkung von Brom auf eine siedende Lösung von Dibrombrenzschleimsäure liefert direct Mucobromsäure. Dieselbe scheint somit ein Brom-Substitutionsprodukt des Fumarsäurealdehyds zu sein.

Normale **Furfurvaleriansäure**, $C^9H^{12}O^3$, erhielt Paul Tönnies [4]) durch Behandlung der von ihm und Baeyer [5]) dargestellten Furfurangelikasäure mit Natriumamalgam. Dieselbe ist ein farbloses Oel von unangenehmem Geruche.

Durch successive Einwirkung von Brom und Silberoxyd auf *Furfurvaleriansäure* erhielt Paul Tönnies [6]) eine der *Furonsäure homologe Säure* $C^9H^{12}O^5$, die er *Butyrofuronsäure* nennt. Zu 1,5—2 Gr. Furfurvaleriansäure, die in 300 Gr. Wasser suspendirt

1) Ann. Ch. Ph. **149**, 232.
2) Berl. Ber. **12**, 1200.
3) Berl. Ber. **12**, 1202.
4) Berl. Ber. **12**, 1200.
5) Berl. Ber. **10**, 1364.
6) Berl. Ber. **12**, 1200.

waren, wurde ein Mol. Brom gesetzt und diese Flüssigkeit sofort auf 3 Mol. frisch gefälltes Silberoxyd gegossen. Nach 2stündigem Erwärmen auf 35—40° C. ist die Reaction beendet; man zersetzt das Silbersalz durch Salzsäure und zieht die Säure mit Aether aus. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Chloroform, wenig löslich in Aether; sie schmilzt bei 140—142°. Die Reduction mit Natriumamalgam liefert eine Säure der Formel $C^9H^{16}O^5$.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf **Dehydroschleimsäure** bildet sich, wie schon früher Heinzelmann[1]) fand, eine Säure mit gut krystallisirendem Bariumsalz. E. Seelig[2]) hat diese Reaction genauer verfolgt und erhielt zwei Säuren, die (je nach der bei der Umsetzung eingehaltenen Temperatur) in wechselnden Mengenverhältnissen auftraten. Der einen »weichen« Säure vom Schmp. 146° kömmt die Formel $C^6H^6O^5$, der andern »harten« dagegen $C^6H^6O^5 + H^2O$ und der Schmp. 173° zu; bestimmtere Namen hat Verf. für die beiden Säuren noch nicht gewählt. Die Darstellung geschah in der Weise, dass das Produkt der Einwirkung von 500 Gr. 4%igen Natriumamalgams auf 5 Gr. Dehydroschleimsäure in 1/2 Liter Wasser durch Aether von der Salzmasse getrennt und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende saure Syrup durch kohlensaures Barium neutralisirt wurde. Es resultirten dabei drei Salze mit wechselndem Wassergehalte: $C^6H^4O^5Ba + 4\frac{1}{2}H^2O$ (nadelförmig), $+ 2H^2O$ (pulverförmig) und $+ 1\frac{1}{2}H^2O$ (mehlartig). Durch Ausfällen der Barytsalze mit den berechneten Mengen Schwefelsäure wurden die Säuren abgeschieden; die weiche Säure bildete dünne, weiche, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Täfelchen, die harte dagegen glashelle, grosse, harte Krystalle, die etwas schwerer löslich waren. Beide Säuren schmeckten rein sauer, ähnlich wie Weinsäure; die wässrigen Lösungen unterliegen leicht der Zersetzung. Durch Umsetzung der Bariumsalze mit Silbernitrat wurden die Silbersalze als schwerlösliche, weisse Niederschläge erhalten, die beim raschen Erhitzen verpufften. Durch entsprechende Umsetzung konnten aus den Bariumsalzen die Kalksalze erhalten werden, die leichter löslich sind als erstere. Wie die Säuren, so unterscheiden sich auch die Salze nur durch ihren Wassergehalt, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt: Harte Säure

$$\left\{ \begin{array}{l} C^6H^4O^5Ag^2. \\ C^6H^4O^5Ba + 1\frac{1}{2}H^2O. \\ C^6H^4O^5Ca + 1\frac{1}{2}H^2O. \end{array} \right.$$

1) Berl. Ber. **9**, 1198.

2) Berl. Ber. **12**, 1081.

Weiche Säure $\left\{\begin{array}{l} C^6H^4O^5Ag^2 + \frac{1}{2}H^2O. \\ C^6H^4O^5Ba + 4\frac{1}{2}H^2O \text{ und } 2H^2O. \\ C^6H^4O^5Ca + 3\frac{1}{2}H^2O. \end{array}\right.$ Das *dehydroschleimsaure Barium* erhielt E. Seelig[1]) aus warmer Lösung bei theilweisem, langsamem Abkühlen als kurze, harte Krystalle, $C^6H^2O^5Ba + 2\frac{1}{2}H^2O$, aus rasch abgekühlter Lösung dagegen in weichen, zarten Nädelchen, $C^6H^2O^5Ba + 6H^2O$, die sich beim Eintragen in heisses Wasser sofort in das harte Salz verwandelten.

Mucochlorsäure wird nach W. Z. Bennett und H. B. Hill[2]) mit einer kleinen Modification des von Schmelz und Beilstein[3]) angegebenen Verfahrens in befriedigender Menge (etwa 40% der theoretischen Menge) erhalten. Man kühlt die zweckmässig mit etwas Jod versetzte Flüssigkeit während des Einleitens von Chlor auf 0° ab, erhitzt die gesättigte Flüssigkeit zum Sieden, kühlt ab und leitet wieder Chlor ein und fährt so fort, bis eine reichliche Ausscheidung von Mucochlorsäure erfolgt ist.

STICKSTOFFVERBINDUNGEN.

AMINE.

Allgemeines. Wirkung allkalischer *Hypobromite* auf stickstoffhaltige Körper (W. Foster[4]).

Bildungsweise primärer Amine aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen und NOCl, vgl. Amylamin.

Ueber das Verhalten von Aminen gegen Sulfochloride vgl. Dimethylanilin.

Methode zur *Nachweisung* von *Nitrosaminen:* E. Fischer[5]). Beruht auf der Reduction zu Hydrazin und der Reducirung Fehling'scher Lösung durch letzteres. Hydroxylamin und Säuren des N, ferner Hydrazine müssen erst durch Destillation mit Alkalien oder Säuren entfernt werden.

Verbindungen der *Ammoniumbasen* mit *Ferricyanwasserstoff* wurden von O. Bernheimer[6]) aus Ferricyansilber und den Jodiden dieser Basen dargestellt. — *Tetramethylammoniumferricyanid:* kleine gelbe quadratische Täfelchen oder Prismen, hygroskopisch,

1) Berl. Ber. **12**, 1081.
2) Berl. Ber. **12**, 655.
3) Ann. Ch. Ph. III Suppl. 230.
4) Berl. Ber. **12**, 135; bereits mitgetheilt Jahresb. f. r. Ch. 1878, 245.
5) Ann. Ch. **199**, 315, Anm.
6) Berl. Ber. **12**, 408; Wien. Anz. 1879, 39, 196.

in H^2O sehr leicht, in kaltem Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen Zersetzung. Formel: $[(CH^3)^4N]^6Fe^2Cy^{12}+6H^2O$. Die Lösung zersetzt sich schon beim Eindampfen auf dem Wasserbad unter HCN-Bildung. — *Tetramethylamoniumferricyanid* ist dem vorigen Salz äusserst ähnlich, hat aber 8 Mol. Krystallwasser.

Methylamin. *Vorkommen* in einem Quellwasser: W. F. Gintl[1]); im Pflanzenreich, Identität mit Mercurialin: E. Schmidt[2]).

Zur *Darstellung* der Methyl- und Aethylamine aus C^2H^5Br oder $C^2H^5ONO^2$ soll man alkoholisches, nicht, wie C. Lea angiebt, wässriges Amoniak verwenden (E. Duvillier und A. Buisine[3])).

Einwirkung des Methylamins auf *Chinone* vgl. letztere. (Th. Zincke[4])). Doppelsalz von Methylamin und $HgCl^2$: (Tatarinoff[5])).

Trennung der Methylamine, vgl. Aethylamin.

Einwirkung des *Methylamins* und *Dimethylamins* auf *Aceton*, vgl. Methyl- und Dimethyldiacetonamin.

Dichlormethylamin (Methylstickstoffchlorid), CH^3NCl^2, nach Tscherniak's Methode[6]) von H. Köhler[7]) dargestellt, bildet eine goldgelbe Flüssigkeit von ausserordentlich zu Thränen reizendem Geruch, die bei 59—60° siedet. Sehr beständig, sich durch Wasser nicht zersetzend. Chlor gibt kein Tetrachlorid. H^2S zersetzt es.

Ueber die *Darstellung von Dimethylamin*: Th. Götschmann[8]).

Die Darstellungsmethode von Dimethylamin durch Zerlegen von Dinitrodimethylanilin[9]) wird von W. Michler und C. Escherich[10]) als sehr brauchbar empfohlen. — Dimethylamin und $COCl^2$: siehe Dimethylcarbaminsäurechlorid.

Ueber den Gehalt des *käuflichen Trimethylamins* an letzterer Base hat sich zwischen Duvillier und Buisine[11]) einerseits, C. Vincent[12]) andrerseits eine Controverse entsponnen. Während D. und B. in genannter Substanz nur 5—10 % $(CH^3)^3N$, aber 50 % $(CH^3)^2NH$, ferner $(CH^3)NH^2$, $(C^3H^7)NH^2$ und iso — $(C^4H^9)NH^2$ finden, hält C. V. seine früheren Angaben aufrecht und betont die Verschiedenheit der Produkte bei der Destillation verschieden concentrirter Melasseschlempen.

1) J. pr. Ch. **20**, 364.
2) Z. anal. Ch. **18**, 107; bereits mitgetheilt Jahresb. f. r. Ch. 1878, 221.
3) Compt. rend. **88**, 31; Berl. Ber. **12**, 377.
4) Berl. Ber. **12**, 1641.
5) »Ueber Methylguanidine etc«, München, 1879, Rieger. pag. 19, Anm.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 186.
7) Berl. Ber. **12**, 770.
8) Ann. Ch. **197**, 27.
9) Berl. Ber. **10**, 995.
10) Berl. Ber. **12**, 1162.
11) Compt. rend. **89**, 49, 709; Berl. Ber. **12**, 2089.
12) Compt. rend. **89**, 238, 788; Berl. Ber. **12**, 2161.

Trimethylamin wird neuerdings zur technischen Gewinnung von *Potasche* nach dem Solvay-Verfahren statt Ammoniak verwendet [1]). Ueber seine Einwirkung auf Schwefelkohlenstoff (A. Bleunard [2]) ist bereits berichtet. *Tetramethylammoniumjodid* aus Jodäthyl und Asparagin: vgl. letzteres.

Aethylamine. *Darstellung*, Einwirkung auf *Chinone:* vgl. Methylamin. Zur *Trennung* der *Aethylamine* schlagen E. Duvillier und A. Buisine [3]) vor, zur concentrirten titrirten wässrigen Lösung der Basen langsam bei 0° eine die Alkalinität nicht völlig aufhebende Menge Oxaläther zu geben. Nach 24 Stunden wird das Diäthyloxamid filtrirt, die basische Mutterlauge destillirt und aus dem Rückstand weiteres Diäthyloxamid gewonnen. Die Mutterlauge des letzteren bildet bei weiterem Eindampfen einen Syrup (Diaethyloxaminsäure), der durch 10—12stündiges Kochen mit dem 10fachen Volum Wasser und nachheriges Eindampfen reines saures Diäthylaminoxalat in 3—4 Cm langen Nadeln liefert. — Analog scheinen sich die gemischten Méthylamine trennen zu lassen. Die Vf. halten diese Methode für vortheilhafter als jene von Wallach und West [4]).

Quecksilberverbindungen des Aethylamins. Aethylamin schien sich nach E. Meyer [5]) gegen wässrige Sublimatlösung nicht dem Ammoniak analog zu verhalten, da das von E. M. erhaltene Product die complicirte Zusammensetzung $4HgCl^2 + Hg(NHC^2H^5)^2 + 2HgO$ zeigte, während man die Bildung eines *äthylirten weissen Praecipitats*, $Cl_Hg_NHC^2H^5$, hätte erwarten sollen. Letzterer ist jedoch jetzt von H. Köhler [6]) neben einem weissen Pulver durch kurzes Sieden von überschüssigem $HgCl^2$ mit $C^2H^5NH^2$ in Gestalt, beim Erkalten sich abscheidender weisser perlmutterglänzender Blättchen erhalten worden. Das erwähnte weisse Pulver geht durch längeres Kochen mit viel Wasser in ein rein schwefelgelbes Pulver über, das *Oxymercuräthylaminchlorid*, $O\left\langle\begin{matrix}Hg_Cl\\Hg_NH_C^2H^5\end{matrix}\right.$ (entsprechend dem Oxymercuraminchlorid $O\left\langle\begin{matrix}Hg_Cl\\Hg_NH^2\end{matrix}\right.$), und die abfiltrirte wässrige Flüssigkeit giebt beim Eindampfen breite Krystallblätter eines *Doppelsalzes:* $HgCl^2 + C^2H^5NH^2, HCl$. — Tröpfelt man hin-

1) Berl. Ber. **12**, 1220.
2) J. pr. Ch. [2] **19**, 41; Berl. Ber. **12**, 368; bereits besprochen, Jahresb. f. r. Ch. 1878, 224.
3) Compt. rend. **88**, 31. In das Referat der Berl. Ber. **12**, 376 über diese Arbeit haben sich sinnentstellende Irrthümer eingeschlichen.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 174.
5) J. pr. Ch. **67**, 147.
6) Berl. Ber. **12**, 2208, 2321.

gegen Sublimatlösung zu überschüssiger Aethylaminlösung, so erhält man einen weissen (nicht gelblichen, wie E. M. angiebt) Niederschlag, der sich leicht durch heisses Wasser auswaschen lässt und die Zusammensetzung $2HgO + HgCl^2 + 2NH^2C^2H^5$ zeigt (vielleicht $Hg\left(\begin{matrix} O\text{-}Hg\text{-}NHC^2H^5,\ HCl \\ O\text{-}Hg\text{-}NHC^2H^5,\ HCl \end{matrix}\right)$. Unlöslich in H^2O, leicht in warmer, verd. HCl. — Durch Mischen *alkoholischer* Lösungen von $HgCl^2$ und $C^2H^5NH^2$ endlich entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag von $HgCl^2 + NH^2C^2H^5$, wohl $Cl\text{-}Hg\text{-}NHC^2H^5$, HCl, welcher sich in HCl sofort zu dem oben erwähnten Doppelsalz löst. mit Kalilauge erwärmt gelb wird und immer etwas Hg^2Cl^2 enthält.

Beim *Erhitzen* von *salzsaurem Aethylamin* auf etwa 300° zerfällt es in Chlorammonium und salzsaures Diäthylamin, NH^3, Mono- und Diäthylamin, Aethylchlorid und Aethylen. Die Zers. ist also ähnlich der des salzs. Phenäthylamins (s. d.) (M. Fileti und A. Piccini [1]).

Das *Aethylaminchlorplatinat* besitzt nach F. W. Clarke [2]) ein spezifisches Gewicht 2,255 bei 19°, 2,250 bei 19,3°.

Dichloräthylamin $C^2H^5\text{-}NCl^2$, wirkt nach H. Köhler [3]) auf Aethylamin lebhaft ein. Derselbe [4]) theilt mit, dass ein von ihm dargestelltes Präparat von Dichloräthylamin nach fünfmonatlichem Aufbewahren in anscheinend gut verschlossenem Gefäss fest geworden ist und sich umgesetzt hat zu HCl, NH^4Cl, $C^2H^5NH^2 + HCl$, $CHCl^3$, CH^3CN und CH^3COCl. Für den Verlauf der Zersetzung werden Gleichungen aufgestellt. J. Tscherniak [5]) hält diesen Mittheilungen gegenüber die Behauptung, vollkommen reines Dichloräthylamin lasse sich beliebig lange unzersetzt aufbewahren, aufrecht. Die sog. Millon'sche Base (aus $HgO + NH^3$) $Hg^4O^3N^2H^4 + 2H^2O$ erzeugt mit C^2H^5J bei 100° die *Doppelverbindung* $2(C^2H^5)^4NJ + 3HgJ^2$, welche bei 153—154° schmilzt. Das entsprechende Doppelbromid schmilzt bei 147—150°. (Gerresheim [6])

Butylamine. (Vgl. auch bei Butylcyanat.) *Diisobutylamin* $(C^4H^9)^2NH$, aus Isobutylbromür und NH^3 durch Behandlung des erhaltenen Basegemisches mit KNO^2 und Zersetzen des gebildeten Diisobutylnitrosamins mit HCl erhalten, siedet zwischen 135 und 137°. Das Platindoppelsalz ist schwer von überschüssigem $PtCl^4$ zu befreien, das Golddoppelsalz (gelbe rechtwinklige Tafeln) hin-

1) Berl. Ber. **12**, 1508; Gaz. ch. it. **9**, 400.
2) Berl. Ber. **12**, 1399.
3) Berl. Ber. **12**, 772.
4) Berl. Ber. **12**, 1869.
5) Berl. Ber. **12**, 2129.
6) Berl. Ber. **12**, 666.

gegen zur Analyse sehr geeignet. Die widersprechenden Angaben von **Reimer**[1]) sind darnach zu berichtigen. *Triisobutylamin* siedet zwischen 180 und 186° und bildet auch ein zur Analyse mehr als das Pt-salz geeignetes Golddoppelsalz. (A. Ladenburg[2])

Diisobutylnitrosamin $(C^4H^9)^2N\text{-}NO$ (siehe oben) ist eine ölige Flüssigkeit, erstarrt in einer Kältemischung unter 0° und siedet bei 213—216° unter schwacher NO-Entwickelung.

Trimethylcarbinolamin. Rudneff[3]) gibt in genauer Beschreibung eine Wiederholung des von B. Brauner[4]) und ihm bereits Mitgetheilten.

Amylamine. *Amylamin* entsteht bei der Reduction des schön krystallisirenden Additionsprodukts von NOCl an Amylen, C^5H^{10} NOCl. (P. Tönnies[5]))

Reines *Diamylamin* wurde aus dem Rohgemisch von Di- und Triamylamin (des Gährungsalkohols) durch E. Custer[6]) dargestellt. Durch $NaNO^2$ entsteht zunächst Diamylnitrosamin (eine krystallinische leicht zersetzliche Substanz), dies wird mit Natronlauge destillirt. Siedet bei 187° (Hofmann 170°, Silva 178—180°).

Normales **Octylamin** lässt sich nach Erwin Eichler[7]) bequemer durch Reduction von Nitrooctan (s. d.) als aus Octyljodid und NH^3 gewinnen. Es siedet entgegen früheren Angaben bei 185—187° und verwandelt sich an der Luft nicht in ein Hydrat[8]), sondern in ein kohlensaures Salz.

Triallylamin $(C^3H^5)^3N$. Stark basisches allylartig riechendes Oel, Sdp. 150—151°. Chlorhydrat zerfliesslich; Platinsalz gelbe Prismen, ziemlich löslich. Ersteres scheint beim Verdunsten über H^2SO^4 Zersetzung zu erleiden (A. Pinner[9])).

Tetraallylammoniumbromid und *Triallylamin.* H. Grosheintz[10]). Vf. gibt eine Modification der Cahours-Hofmann'schen Darstellung von $(C^3H^5)^4NBr$. Man leitet NH^3-gas in eine alkoholische Lösung von Bromallyl; dieselbe erhitzt sich und eine weisse Krystallmasse setzt sich ab, aus welcher man durch ätherhaltigen Alkohol das Tetraallylammoniumbromid auszieht. Kleine weisse Krystalle, in Aether wenig löslich, bei 80° sich verändernd. Destillirt man das trockene Salz schnell mit überschüssigem Kali, so bilden

---

1) Inauguraldissertation, Berl. 1871.
2) Berl. Ber. **12**, 948.
3) Berl. Ber. **12**, 1023.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 223.
5) Berl. Ber. **12**, 169.
6) Berl. Ber. **12**, 1328.
7) Berl. Ber. **12**, 1879.
8) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 181.
9) Berl. Ber. **12**, 2053; vgl. Cyanallyl.
10) Bull. soc chim. **31**, 390; Berl. Ber. **12**, 2090.

sich im gut gekühlten Destillat zwei Schichten, eine obere von Triallylamin, die untere eine gesättigte wässrige Lösung dieser Base, aus der man sie durch etwas festes Kali abscheidet.

Crotonylamin siedet zwischen 75° und 80° und steht in seinen Eigenschaften (Löslichkeit in H^2O) dem Allylamin sehr nahe. Schwierig darzustellen. (A. W. Hofmann [1])).

Methylcrotonylamin in Beziehung zu *Piperidin.* Derselbe [1]).

Glycolaethylamin und Glycolphenylamin (Tscherniak und Norton [2])).

Amidomethylaceton, $CH^3CO_CH(NH^2)_CH^3$ Durch Reduction des Nitrosomethylacetons. Geht leicht in ein Anhydrid, wohl $CH^3_C_CH_CH^3$ über. (H. Gutknecht [3])).
\\N/

Aethylendiphenyldiamin, $C^2H^4(NHC^6H^5)^2$. Eine vereinfachte Darstellungsmethode, welche 80% Ausbeute liefert, beschreibt H. F. Morley [4]). Schmelzp. 63° (Hofmann 59°). In verdünnter salzsaurer Lösung allmählich mit Natriumnitritlösung versetzt, liefert es einen Niederschlag von *Aethylendiphenyldinitrosamin*, $C^2H^4[N(NO)C^6H^5]^2$, das aus Eisessig in schwach gefärbten bei 157° schm. Blättchen krystallisirt. — In kaltem H^2O, Alk., Aether unlösl. Gibt mit Na-amalgam oder Zinkstaub kein entsprechendes Hydrazin. Zeigt die Liebermann'sche Reaction. — *Diäthylendiphenyldiamin* $(C^2H^4)^2(NC^6H^5)^2$, über dessen Darstellung einige Angaben gemacht werden, liefert auch eine Nitrosoverbindung, *Diaethylendiphenyldinitrosamin,* $(C^2H^4)^2[NC^6H^4(NO)]^2$, kurze schwarze Nadeln. Zeigen nicht die Liebermann'sche Reaction. Bei 180° zersetzt. Sn und HCl reduciren zu (»Diäthylendiphenyltetramin«) *Diäthylendiamidophenyldiamin*, $(C^2H^4)^2[NC^6H^4(NH^2)]^2$; schöne silberglänzende bei 221° schmelzende Blättchen. In Aether, Alk., Benzol schwer lösliche Base. Die Lösungen der Salze färben sich an der Luft rosa, mit Fe^2Cl^6 tief violett.

Trimethylglyceramin (Hanriot [5])).

Im *Fuselöl* (aus Melasse) hat H. Schrötter [6]) **zwei Basen** aufgefunden, die bei 180—230° destilliren und vielleicht die Zusammensetzung $C^8H^{12}N^2$ und $C^{10}H^{16}N^2$ besitzen. Erstere liefert ein krystall. Sulfat $C^8H^{12}N^2(H^2SO^4)^2$.

---

1) Berl. Ber. **12,** 992.
2) Berl. Ber. **12,** 285. vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 222.
3) Berl. Ber. **12,** 2290.
4) Berl. Ber. **12,** 1793.
5) Berl. Ber. **12,** 284, vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 224.
6) Berl. Ber. **12,** 1431.

Im vorigen Jahr beschrieb C. Böttinger [1]) eine aus Benzalchlorid und Anilin entstehende **Base** $C^{19}H^{18}N^2$. Die Angaben mehrerer Mittheilungen weichen sehr von einander ab. C. B. glaubt jetzt [2]), damals zwei verschiedene Substanzen derselben Formel erhalten zu haben, von welchen die eine bei späteren Versuchen sich nicht mehr bildete. Die andere liefert mit Benzol eine schwer lösliche Verbindung $C^{19}H^{18}N^2 + C^6H^6$ (Schmp. 104—105°), und schmilzt nach vorherigen Sintern bei etwa 75—78°. C. B. hält sie für Diamidotriphenylmethan, da sie mit $HgCl^2$ oder As^2O^5 einen rothen Farbstoff liefert.

HYDRAZINE, HYDRAZO- UND AZOVERBINDUNGEN DER FETTREIHE; AMIDINE; PHOSPHOR- UND ARSENVERBINDUNGEN.

Ueber die **Hydrazine der Fettreihe** [3]) hat E. Fischer [4]) nunmehr eine ausführliche Arbeit veröffentlicht. Wir heben aus derselben als neu Folgendes hervor.

Aethylhydrazin, $C^2H^5_NH_NH^2$, bereits aus Nitrosodiäthylcarbamid [5]) gewonnen, lässt sich auch aus Nitrosoäthylphenylcarbamid (vgl. dieses) durch HCl unter Abspaltung von $C^6H^5NH^2$ und $C^2H^5NH^2$ erhalten. Die Darstellung aus ersterer Substanz wird — weil etwas schwierig — sorgfältig beschrieben; die Ausbeute ist etwa 50%; man scheidet zuletzt das salzsaure Salz als in rauchender HCl schwer lösliche Verbindung ab. — Die *freie Base*, eine leicht bewegliche, farblose, kaum aminartig, sondern ätherisch riechende Flüssigkeit, siedet bei 99,5° unter 709 Mm. Druck. Ausserordentlich hygroskopisch, löst sich in H^2O und Alk. unter Wärmeentwickelung; zerstört Kork und Kautschuk schnell. In den üblichen Lösungsmitteln leicht, in conc. Alkalien schwer löslich. Wird aus der H^2O-lösung durch Aether nicht ausgeschüttelt; so Trennung von den aromatischen Hydrazinen. Höchst analog dem Phenylhydrazin. — *Salze:* $C^2H^5N^2H^3$, 2HCl: feine Nadeln; $C^2H^5N^2H^3$, HCl krystallisirt nicht. Sulfat: glänzende Blätter, Oxalat: Nadeln.

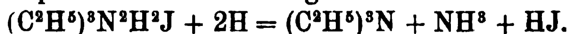
Cyansaures Kali gibt *Aethylsemicarbazid*, $C^2H^5_N^2H^2_CO_NH^2$, Blättchen, Schmp. 105—106°; Phenylisocyanat: *Aethylphenylsemicarbazid* $C^2H^5_N^2H^2_CO_NHC^6H^5$ (Schmp. 111—112°; spaltet sich durch verdünnte Säuren auffallenderweise in seine Generatoren, gibt

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 227.
2) Berl. Ber. 12, 975.
3) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 181; 1876, 194, 1878, 228.
4) Ann. Ch. 199, 281.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 194.

Nitrosoderivat); Phenylsenföl erzeugt *Aethylphenylsulfosemicarbacid*, C^2H^5-N^2H^2-CS-NHC^6H^5 (Schmp. 109—110°). Oxaläther liefert das dem Oxamid entsprechende *Oxalyldiäthylhydrazin* (Schmp. 204°; gleichzeitig Säure und Base, gibt ein auffallend beständiges Nitrosoderivat). — Durch Erhitzen der Base mit Kaliumpyrosulfat entsteht *äthylhydrazinsulfonsaures Kali*, C^2H^5-$N^2H^2SO^3K$ (Blättchen, Ausbeute 80%, reducirt Fehling'sche Lösung nicht), welches mit gelbem HgO oxydirt wird zu *diazoäthansulfonsaurem Kali*, C^2H^5-N=N-SO^3K (Blättchen oder Nadeln, beim Erhizen heftig verpuffend, gibt Liebermann's Reaction, durch Zinkstaub und $C^2H^4O^2$ wieder reducirbar). Die freie Sulfonsäure existirt in Lösung. Alle Versuche, andere Diazoäthansalze darzustellen, waren vergeblich. — Salpetrige Säure und Aethylhydrazin geben keine dem Diazobenzolimid entsprechende Substanz, sondern es tritt sofort Entwickelung von N und brennbarem Gas ein. Diazobenzol und A. erzeugen *Diazobenzoläthylazid*, C^2H^5-NH-NH-N=N-C^6H^5, ein höchst unbeständiges Oel, entsprechend dem Diazobenzoldimethylamid von Baeyer und Jäger [1]), welches alle wesentlichen Eigenschaften des Hydrazins und Diazobenzols zeigt und bei der Reduction quantitativ Phenyl- und Aethylhydrazin liefert.

Diäthylhydrazin $(C^2H^5)^2$N-NH^2. Die im vorigen Jahr [2]) mitgetheilte Methode zur *Reindarstellung* dieser Verbindung ist, wie E. Fischer jetzt mittheilt wegen des erneuten Entstehens von Diäthylamin nicht brauchbar. Zur Trennung des Diäthylhydrazins von letzterem muss man die entsprechenden Harnstoffe (durch KCNO) darstellen, den Hydrazinharnstoff trennen und dann wieder mit HCl zersetzen. — Das *Diäthylhydrazin* siedet bei 96—99° (nicht 74—78°), ist einsäurig, wird von Fehling'scher Lösung erst in der Wärme oxydirt. — *Diäthylsemicarbazid*, $(C^2H^5)^2$-N-NH-CO-NH^2, compacte Krystalle oder lange weisse Prismen, Schm. 149°, liefert ein Platinsalz, und gibt mit N^2O^3 ein in gelben Blättchen krystallisirendes sehr unbeständiges Nitrosoproduct $(C^2H^5)^2$-N-N(NO)-CO-NH^2, welches durch verdünnte Kalilauge momentan in $(C^2H^5)^2NH$, N^2O, CO^2 und NH^3 gespalten wird. — Salpetrige Säure führt Diäthylhydrazin zuerst in Diäthylamin, N^2O und H^2O über, erst secundär entsteht Nitrosamin. —

Das *Triäthylazoniumjodid*, $(C^2H^5)^2$N-$NH^2 \cdot C^2H^5J$ zeigt bei der Reduction mit Zn-staub und H^2SO^4 eine sehr merkwürdige Reduction, entsprechend der Gleichung:



$$(C^2H^5)^3N^2H^2J + 2H = (C^2H^5)^3N + NH^3 + HJ.$$

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 250. 2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 228.

E. F. folgert aus der sehr glatten Bildung des Triäthylamins, dass das dritte von Jodäthyl herrührende Aethyl bereits in dem Jodid mit dem einen Stickstoffatom in Bindung stehe, dass mithin das Azoniumjodid die atomistische Formel $(C^2H^5)^3{\equiv}N{<}^{NH^2}_{J}$ besitze; er findet hierin eine kräftige Stütze für die Auffassung der Ammoniumverbindungen als atomistischer Verbindungen [1]. — Die für das (durch HgO entstehende) *Tetraäthyltetrazon* [2]) aufgestellte Formel $(C^2H^5)^4N^4$ wird jetzt analytisch sorgfältig bewiesen. Es zerfällt beim Erwärmen mit verd. HCl auf 70—80° unter Bildung von $(C^2H^5)^2NH + C^2H^5NH^2 + CH^3\text{-}CHO$ (Aldehyd) $+ N^2$.

Phenylhydrazin wird durch HgO oxydirt zu N, C^6H^6, $C^6H^5NH^2$, ausserdem entsteht merkwürdigerweise Quecksilberdiphenyl (aus 10 Gr. Base 4 Gr.). Ag oder Cu lassen sich so nicht ins Benzol einführen.

E. Fischer [3]). — Phenylhydrazin und Diazobenzoläthylazid, vgl. dies.

E. Fischer und W. Ehrhard [4]) haben über die **Aethylderivate des Phenylhydrazins** (welche aus diesem und Jodäthyl entstehen) weitere Mittheilung gemacht. Das *Diäthyldiphenyltetrazon* $\left(\begin{matrix}C^2H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right)N^4\left(\begin{matrix}C^2H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right)$ schmilzt bei 108° und bildet monokline Prismen (Messung von P. Friedländer). *Azophenyläthyl*, $C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}C^2H^5$ [5]) (durch Oxydation des im Reactionsgemisch enthaltenen *Hydrazophenyläthyls* [6]) gebildet) ist ein hellgelbes Oel von stechendem Geruch, leichter als H^2O, und darin unlöslich. Es siedet unter geringer Zersetzung bei 175—185°, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und zersetzt sich langsam an der Luft. In sehr verdünnten Mineralsäuren nicht, in concentrirten leicht löslich, durch verd. Alkalien nicht verändert, gibt keine Liebermann'sche Reaction. Brom wirkt heftig unter N-entwickelung ein. Reducirende Mittel (Natriumamalgam) führen es leicht zurück in das ursprünglich ent-

---

1) Auch wenn das Jodid als *moleculare Verbindung* $(C^2H^5)^2N\text{-}NH^2 + C^2H^5J$ aufgefasst wird, lässt sich obige Reaction erklären: das Hydrazin wird durch H-zufuhr gespalten in Diäthylamin und Ammoniak, und ersteres tritt mit dem Jodäthyl zu Triäthylamin zusammen.

2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 229.

3) Ann. Ch. **199**, 332.

4) Ann. Ch. 199, 325.

5) Diese Azoverbindungen sind isomer mit Amidinen, z. B. $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C{<}^{NH}_{NH^2}$.

6) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 230; siehe unten.

standene *Hydrazophenyläthyl*, C^6H^5–NH–NH–C^2H^5. Wenig gefärbtes Oel, methylanilinartig riechend, ohne Zersetzung destillirend, in H^2O schwer, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Reindarstellung durch das *Oxalat*, $C^8H^{12}N^2$, $C^2O^4H^2$ (feine Nadeln). Durch HgO, N^2O^3, auch an der Luft, oxydirt es sich zu Azophenyläthyl. In verd. Mineralsäuren löst es sich und ist selbst beim Kochen der Lösung beständig. Chlorkalk zersetzt sofort ohne Anilinbildung. Jodmethyl gibt eine neue Base. Nascirender Wasserstoff spaltet es in saurer Lösung langsam in Anilin und Aethylamin. — Das Hydrazophenyläthyl ist der erste Repräsentant einer einer neuen Körperklasse, der **gemischten Hydrazoverbindungen der Fettreihe** siehe unten.

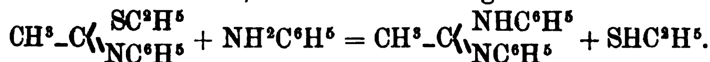
Die früher beschriebenen [1]) aus Azoderivaten des Benzols und nitrirten Fettkörpern entstehenden **gemischten Azoverbindungen**, z. B. C^6H^5–N^2–$C^2H^4NO^2$, gaben bei der Reduction keine untersuchbaren Producte. C. Kappeler [2]) hat daher Sulfosäure-Derivate derartiger Körper dargestellt und diese reducirt. *Diazobenzolsulfosäure* und *Nitroäthan* geben nach kurzem Stehen eine goldgelbe Krystallisation des sauren Kalisalzes der *Azobenzolnitroäthansulfosäure*, KSO^3–C^6H^4–N^2–$C^2H^4NO^2$, in kaltem H^2O schwer lösliche Blättchen, durch Kochsalz ausfällbar, über 200° zersetzt, färben Seide schön goldgelb. In Alkalien reichlich mit blutrother Farbe zum neutralen Salz KSO^3–C^6H^4–N^2–$C^2H^3KNO^2$ löslich, welches aber wie die freie Säure nicht isolirt werden kann. — *Nitromethan* und *Nitrobutan* geben *analoge* Verbindungen, auch *Isonitropropan;* der mit letzterem gebildete Körper aber löst sich seiner Constitution entsprechend nicht mehr in Alkalien, und besitzt, obgleich selbst hellgelb, keine färbenden Eigenschaften. Die Aetherverbindung wird durch Schwefelammonium reducirt zu *Azobenzolamidoäthansulfosäure,* HSO^3–C^6H^4–N^2–$C^2H^4NH^2$, silberglänzenden *farblosen* Blättchen, in NaOH mit Fuchsinfärbung leicht löslich. Conc. HCl verändert sie nicht; bei Zusatz von Sn aber tritt Reduction ein, und es entstehen compacte perlmutterglänzende Krystalle, welche nicht die entsprechende Hydrazoverbindung, sondern offenbar eine durch Umlagerung entstandene Substanz HSO^3–$C^6H^3(NH^2)$–$C^2H^3(NH^2)^2$ (mit Benzidinbindung), *Triamidoäthylbenzolsulfonsäure*, darstellen. In Säure und Alkalien sich farblos lösend.

Diazobenzoläthylazid: E. Fischer [3]). Vgl. pag. 234.

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 229, 230.
2) Berl. Ber. **12**, 2285.
3) Ann. Ch. **199**, 306.

Amidine. *Aethenyldiphenylamidin* entsteht nach O. Wallach und H. Bleibtreu [1]) beim Erhitzen des salzsauren *Aethylisothiacetanilids* [2]) (»Acetphenylimidothiäthyläthers«), neben C^2H^5Cl, oder beim Kochen der freien Base mit Oxalsäure. Sehr leicht wird es durch Umsetzung des obigen Imidothioäthers mit *Anilin* oder salzsaurem Anilin erhalten, nach der Gleichung:

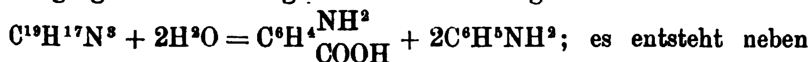


$$CH^3\text{-}C\begin{cases}SC^2H^5\\NC^6H^5\end{cases} + NH^2C^6H^5 = CH^3\text{-}C\begin{cases}NHC^6H^5\\NC^6H^5\end{cases} + SHC^2H^5.$$

Letztere Reaction erfolgt z. B. beim Kochen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Anilin mit dem Isothiamid, bis die anfangs aufschwimmende Oelschicht verschwunden ist, so glatt, dass sie eine **neue Darstellungsmethode** von Amidinen repräsentirt, welche vielleicht für das Studium der Isomerieverhältnisse bei den Amidinen von Nutzen sein wird.

Paramidobenzenyldiphenylamidin. Die Isomerie des Carbotriphenyltriamins $C^{19}H^{17}N^3$ (aus CCl^4 und $NH^2C^6H^5$) mit dem α-Triphenylguanidin, $C\begin{cases}NHC^6H^5\\=NC^6H^5\\NHC^6H^5\end{cases}$, ist nunmehr von W. Weith [3]) erklärt worden.

Bekanntlich geben beide Basen beim Erhitzen mit Salzsäure auf 190—195° glatt Kohlensäure und Anilin, so dass man geneigt war, sie für »physikalisch isomer« zu halten [4]). Erhitzt man indessen Salzsäure und Carbotriphenyltriamin nur auf 155—160°, so erfolgt glatte Zersetzung nach der Gleichung:



$C^{19}H^{17}N^3 + 2H^2O = C^6H^4\begin{cases}NH^2\\COOH\end{cases} + 2C^6H^5NH^2$; es entsteht neben Anilin Paramidobenzoësäure, wie durch genaue Vergleichungen mit einem aus reiner Paranitrobenzoësäure dargestellten Product bewiesen wurde. Umgekehrt lässt sich das Triamin *synthetisch* erhalten, wenn man Paranitrobenzoesäure durch Erhitzen mit PCl^5 und Anilin in das Paranitrobenzenyldiphenylamidin überführt und letzteres durch Zinn und Salzsäure reducirt. Die Identität der so erhaltenen Base mit dem Triamin wurde auf's Sorgfältigste nachgewiesen. Das Triamin ist daher *Paramidobenzenyldiphenylamidin*, $(NH^2)C^6H^4\text{-}C\begin{cases}NC^6H^5\\NHC^6H^5\end{cases}$. Andere isomere Zwischenglieder zwischen α-Triphenylguanidin und Ros-

1) Berl. Ber. **12**, 1061.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 250.
3) Berl. Ber. **12**, 101.
4) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 261; Berl. Ber. **10**, 361.

anilin sind vorauszusehen. Die früher beobachtete Verseifung in CO^2 und C^6H^7N beruht darauf, dass die p-Amidobenzoësäure bei 190° selbst in CO^2 und Anilin zerfällt.

Phenylphosphin (A. Michaelis und F. Dittler[1]). Kohlenoxychlorid und Phenylphosphin setzen sich nach folgender Gleichung um: $2COCl^2 + H^2PC^6H^5 = Cl^2PC^6H^5 + 2CO + 2HCl$. CS^2 und Phenylphosphin geben bei 150° unter Entwickelung von H^2S eine wasserhelle spröde glasartige Masse von der Zusammensetzung $(C^6H^5PHCS)^2S$, »*Phenyldiphosphorsulfocarbaminsäure*«. In CS^2 sehr leicht, in Alkohol schwer, in H^2O nicht löslich. Beim Erhitzen unter H^2S-abspaltung sich zersetzend, wobei ein dunkles Harz zurückbleibt. Das Senföl C^6H^5PCS konnte hieraus nicht in reinem Zustand erhalten werden. Kalihydrat und Schwefelkalium lösen die Säure leicht auf. Durch Chlorgas (12 Cl) liefert sie $C^6H^5PCl^4 + C^6H^5PSCl^2 + 2CSCl^2 + 2HCl$. Aus Phenylphosphin, $CHCl^3$ und KOH entstehen statt des erwarteten Carbylphosphins phosphenyligsaures Kali und vielleicht Methylalkohol. Darstellung von *Phosphenylchlorid* aus Benzol, PCl^3 und Al^2Cl^6: A. Michaelis[2]). Nebenbei entsteht noch eine andere P-verbindung. Ein *Homologes* des *Phosphenylchlorids* ist von A. M. durch 30-stündiges Kochen von (400) Toluol, (200) PCl^3 und (50) Al^2Cl^6 erhalten worden (30). Farblose dem Phosphenylchlorid sehr ähnliche Flüssigkeit, gegen 240° siedend; mit H^2O die entsprechende phosphorige Säure $C^7H^7PO^3H^2$ liefernd.

Kakodylsäure ist entgegen den Angaben von Bunsen, und Schmidt und Chomse, wie schon Lebahn gefunden hat, giftig. 0,4 bis 0,5 Gr. in Lösung subcutan injicirt, tödten Kaninchen in 7—6 Stunden. Sektionsbefund: Arsenvergiftung (H. Schulz[3])).

Auch **Mono- und Diphenylarsinsäure** wirken nach H. Schulz[4]) gegenüber dem thierischen Organismus als Gifte; im Harn ist Arsen nachweisbar, Sektionsbefund: Arsenvergiftung. 0,2 Gr. der zweiten Säure in Lösung, subcutan injicirt, tödteten ein Kaninchen in 18 Stunden; Monophenylarsinsäure wirkt langsamer.

AMIDOSÄUREN UND IMIDOSÄUREN.

Allgemeines. Die Darstellung der *Kupferverbindungen* der *Amidosäuren* aus den freien Säuren erfolgt am besten durch Er-

---

1) Berl. Ber. **12**, 338.
2) Berl. Ber. **12**, 1009.
3) Berl. Ber. **12**, 22.
4) Berl. Ber. **12**, 21.

wärmen und schliessliches Kochen der Säure mit einem Ueberschuss eines neutralen Gemisches von Barythydrat und schwefelsaurem Kupfer. W. Heintze [1]).

Amidosäuren und *Helicin:* H. Schiff [2]).

Eine *neue Amidosäure* in Lupinenkeimen (64 % C, 7 % H, 9 % N) wird von E. Schulze [3]) angekündigt.

Glycocoll. *Glycocoll* wird durch Reduction des Nitroessigsäureäthers (s. pag. 169.) gewonnen. Forcrand [4]).

Glycocoll und *Harnstoffpalladiumchlorür* geben keine Hydantoinsäure, sondern lange hellgelbe Nadeln von *amidoessigsaurem Palladiumoxydul;* daneben Biuret, salzsaurem Harnstoff, Palladiumbasen (und ? NH^4Cl). E. Drechsel [5]).

Oxybenzbetaïn vgl. Amidosalicylsäure.

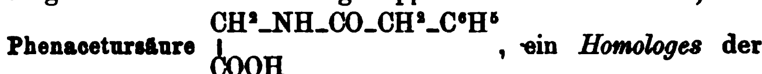
Ueber die Darstellung und Bestimmung der **Hippursäure:** Cazeneuve [6]).

Hippursäure entsteht aus Benzoësäure- und Glycocoll-haltigem Blut auch beim Durchleiten durch frisch ausgeschnittene Nieren, ja selbst unter dem Einfluss der frischen zerkleinerten Niere (W. Kochs [7]); im Organismus des Hundes bei Fütterung mit Phenylpropionsäure (E. u. H. Salkowsky [8]).

Als *Quelle der Hippursäure* im Harn der Pflanzenfresser betrachtet O. Löw [9]) eine der Chinasäure ähnliche Verbindung, welche er im Wiesenheu aufgefunden hat. Dieselbe konnte nicht frei von Peptonen dargestellt werden, zeigte jedoch die wichtigsten Reactionen der Chinasäure. In den Preisselbeeren findet O. L. Benzoësäure. Man vgl. dazu: W. v. Schröder [10]): Ueber die Bildung der Hippursäure im Organismus des Schafes, und die quantitative Bestimmung der Hippursäure. Autor erklärt die Bestimmungsmethode von Bunge und Schmiedeberg für zuverlässig. Man vgl. weiter W. Salomon [11]): Ueber den Ort der Hippursäurebildung beim Pflanzenfresser. Hippursäure wird aus genossener Benzoësäure bei gewissen Nierenaffectionen nicht erhalten; ihre Bildung soll übrigens

1) Ann. Ch. **198,** 49.
2) Berl. Ber. **12,** 2032.
3) Berl. Ber. **12,** 1924.
4) J. pr. Ch. [2] **19,** 487; Compt. rend. **88,** 974; Berl. Ber. **12,** 1712; Bull. soc. chim. **31,** 536.
5) J. pr. Ch. [2] **20,** 469.
6) Arch. Ph. [3] **15,** 180; Journ. de Pharm. et de chim. [4] **29,** 309.
7) Berl. Ber. **12,** 2167.
8) Berl. Ber. **12,** 653.
9) J. pr. Ch. [2] **19,** 309; **20,** 476; Berl. Ber. **12,** 1207, 2387.
10) Z. phys. Ch. **3,** 323; Berl. Ber. **12,** 2249.
11) Z. phys. Ch. **3,** 365; Berl. Ber. **12,** 2251.

nicht nur in den Nieren, sondern auch in der Leber und dem Darm. (z. B. bei Kaninchen) vor sich gehen (Jaarsveed und Stockvis[1])). — Aus Chinasäure entsteht bei Carnivoren keine, bei pflanzenfressenden Säugethieren auch nur wenig Hippursäure Stadelmann[2]).



Phenacetursäure $\begin{matrix} CH^2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \\ | \\ COOH \end{matrix}$, ein *Homologes* der Hippursäure, haben E. und H. Salkowsky[3]) aus dem Harn von mit Phenylessigsäure gefütterten Hunden dargestellt. Sie gleicht der Hippursäure, krystallisirt in dünnen Blättern oder derben anscheinend rechtwinkligen Prismen mit 2flächiger Zuspitzung. In kaltem H^2O schwer (leichter als die H.), in Alkohol leicht, sehr schwer in Aether löslich. Schmilzt bei 143°. Alkalisalze in H^2O leicht, Cu-salz schwer, Silbersalz kaum löslich. Durch Kochen mit HCl entstehen Phenylessigsäure und Glycocoll. Hippursäure ist neben Phenacetursäure im resp. Harn nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Cymol geht im Thierkörper über in **Cuminursäure** *(Cumylglycocoll)*, $\begin{matrix} CH^2NHCOC^9H^{11} \\ | \\ COOH \end{matrix}$ (O. Jacobson[4]) [unter gewissen Verhältnissen aber wesentlich in Cuminsäure[5])]. Das Cumylglycocoll ist in den ätherischen Auszügen des mit HCl versetzten eingedampften Harns enthalten und lässt sich, weil in H^2O schwer lösl., leicht daraus rein gewinnen (4,2 Gr. aus 11 Gr. Cymol.). Schmp. 168°. Perlmutterglänzende Schuppen oder grosse rhombische Blätter, in Alk. äusserst leicht, in Aether schwer löslich. *Bariumsalz:* $(C^{12}H^{14}NO^3)^2Ba + H^2O$, in kaltem H^2O ziemlich schwer lösl. Blättchen oder Nadeln. *Calciumsalz* (+ 3 aq.): in Wasser noch schwerer lösliche Nadeln. Mit Metallsalzen entstehen Fällungen, die meist in der Hitze sich lösen und als Krystallisationen sich wieder abscheiden. — Durch conc. HCl wird die Säure bei 120—125° schnell *verseift* zu Glycocoll und Cuminsäure (Schmp. 116—117°). Umgekehrt lässt sie sich aus Glycocollsilber und Cumylchlorid *synthetisch* darstellen. Die Identität wurde durch sorgfältige Vergleiche festgestellt. (Ueber die ausser Cuminursäure im Cymol-Harn sich findenden Substanzen. vgl. Abh.) Bemerkenswerth ist der bei dieser Umwandlung des Cymols stattfindende Uebergang der Normalpropyl- in die Isopropylgruppe.

---

1) Berl. Ber. 12, 2164.
2) Berl. Ber. 12, 2165.
3) Berl. Ber. 12, 653.
4) Berl. Ber. 12, 1512.
5) Berl. Ber. 5, 749.

Druck von H. Laupp.

JAHRESBERICHT

UEBER DIE

FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIETE

DER

EINEN CHEMIE

BEARBEITET IM VEREIN

MIT

AUG. BERNTHSEN, Dr. OTTO HEHNER, Prof. Dr. KARL HEUMANN,
HEIDELBERG LONDON ZÜRICH

Dr. C. SEUBERT,
TÜBINGEN

UND HERAUSGEGEBEN

VON

Dr. LUDWIG MEDICUS IN WÜRZBURG

UND

PROFESSOR Dr. W. STAEDEL IN TÜBINGEN.

SIEBENTER JAHRGANG. BERICHT FÜR DAS JAHR 1880.

ZWEITE HÄLFTE.

TÜBINGEN, 1880.

VERLAG DER H. LAUPP'SCHEN BUCHHANDLUNG.

Die Herren Verfasser von Abhandlungen etc. werden ersucht Separatabdrücke an die Redaction einzusenden, damit eine allseitige Berücksichtigung der Literatur und eine rasche Bearbeitung derselben ermöglicht werde.

Denjenigen Herren, welche die Redaction seither durch Uebersendung ihrer Abhandlungen in so freundlicher Weise unterstützt haben, sei auf diesem Wege gedankt, da die Einzelbeantwortung der zahlreichen Zusendungen unmöglich ist.

Als **Bromphenylmercaptursäure** bezeichnen E. Baumann und C. Preusse [1]) eine möglicherweise auch zu dem Glycocoll in Beziehung stehende Säure, welche nach Brombenzolfütterung aus Harn sich darstellen lässt. Ihre Formel ist $C^{11}H^{10}BrNSO^3$. Lange farblose Nadeln, in Alkohol leicht, in Aether und kaltem H^2O fast unlöslich; in 70 Thl. heissem H^2O l. Einbasisch; die Cu-, Ag-, Pb-, Hg-, Fe-salze sind in H^2O nicht, die Ba- etc. salze schwer löslich, letzteres hat $2H^2O$. Kochen mit Alkalien spaltet in *p-Bromphenylmercaptan,* $C^6H^4Br(SH)$, *Essigsäure* und eine *andere* noch nicht erkannte Substanz. Durch Kochen mit Säuren hingegen bildet sich neben Essigsäure (?) eine schwach basische in H^2O fast unlösliche, aus verd. Weingeist in glänzenden bei 181° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung $C^9H^8BrSNO^2$, aus welcher durch Alkalien wieder das genannte Mercaptan entsteht. — Offenbar dieselbe Substanz hat M. Jaffe [2]) in analoger Weise erhalten, und ausserdem noch die entsprechende Chlorverbindung dargestellt. Er schreibt beiden, sowie den aus ihnen durch HCl entstehenden Spaltungsproducten zwei H-atome mehr zu als E. B. und C. Pr. Der Schmp. der Chlorphenylmercaptursäure liegt bei 153—154°, der des chlorhaltigen Spaltungsproducts bei 182—184°.

Ein salzsaures **Phenylbetaïn** *(Dimethylphenylglycocoll)*, »$C^2H^2O^2N(CH^3CH^3, C^6H^5)+HCl$« [3]) hat J. Zimmermann [4]) aus Monochloressigsäure und Dimethylanilin erhalten. Weisse Nadeln. Schön krystallisirtes Platinsalz. — Monochloressigsäureäthyläther vereinigt sich direct mit Dimethylanilin zu langen verästelten Nadeln von »vielleicht $C^2H^2O^2N(CH^3, CH^3, C^6H^5)+C^2H^5Cl$« [5]). Phenylbetaïnäthylchlorid, von welchem nur das Platinsalz analysirt wurde. Beide Chloride erzeugen mit Ag^2O basische Substanzen. Nähere Angaben fehlen.

β-Alanin wurde von V. v. Richter und J. Lewkowitsch [6]) aus der β-Nitropropionsäure durch Reduction mit Sn und HCl gewonnen. Identisch mit dem von Heintz [7]) beschriebenen.

α-Imidopropionsäure (Diäthylidenlactamidsäure), $NH[CH(CH^3)_COOH]^2$ oder

$$\begin{array}{l} CH(CH^3)_COOH \\ | \\ NH^2\langle\ \ -CH(CH^3) \\ \qquad\quad | \\ \quad O_CO \end{array}$$

(E. Erlenmeyer [8])). Durch Ver-

1) Berl. Ber. **12,** 806.
2) Berl. Ber. **12,** 1092.
3) Eher: $\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH^2_N(CH^3CH^3C^6H^5)Cl. \end{array}$
4) Berl. Ber. **12,** 2206.
5) Eher: $\begin{array}{l} CH^2_N(CH^3CH^3C^6H^5)Cl \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$.
6) J. pr. Ch. [2] **20,** 159; Berl. Ber. **12,** 2020.
7) Ann. Ch. Ph. **156,** 42, 46.
8) Ann. Ch. **200,** 120.

seifen des α-Imidopropionitrils dargestellt. Einbasische Säure. (Man befreit von HCl durch Ag^2O und führt ins Barytsalz über, welches man dann mit H^2SO^4 zerlegt). Syrup, bei 100° zu einem amorphen sehr hygroskopischen Pulver eintrocknend, das in Alk. und Aether unlöslich ist; als solches auch durch Fällung der H^2O-lösung durch Alk. erhaltbar. Barytsalz: $(C^6H^{10}NO^4)^2Ba$, Kalksalz analog; beide gleich der Säure amorph, zerfliesslich. Isomer mit Heintz [1]) (Aethylen-) Dilactamidsäure oder β-Imidopropionsäure.

Amidodimethylessigsäure, $NH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}COOH$ (W. Heintz [2])). Entsteht bei der Oxydation des Diacetonamins (siehe pag. 246) durch $K^2Cr^2O^7$ und H^2SO^4. Reindarstellung mittelst der *Kupfer*verbindung, $(C^4H^8NO^2)^2Cu$ [3]), (tief violette Krystallblätter, in H^2O mit tiefblauer Farbe, nicht sonderlich leicht löslich). *Freie Säure:* glasglänzende süss schmeckende (rhombische) Tafeln oder Blätter, in H^2O ziemlich leicht mit neutraler Reaction, in Alkohol kaum löslich. Ist verschieden von der Schneider'schen Amidobuttersäure [4]).

α-Methylamidobuttersäure (1), Methylamidoisovaleriansäure (2), α-Aethylamidobuttersäure (3), Aethylamidoisovaleriansäure (4), Phenylamidobuttersäure (5) und *-isovaleriansäure (6)* werden von E. Duvillier [5]) aus der bromirten Buttersäure resp. Valeriansäure und den entsp. Aminen dargestellt. (1) bis (4) sublimiren ohne zu schmelzen, und zersetzen sich dabei theilweise; sie sind in H^2O leicht, in Aether nicht löslich; (5) und (6) krystallisiren besser, sind schmelzbar, in Aether löslich und reduciren $AgNO^3$. Analoge Säuren wurden mit 1.4 Xylidin erhalten.

Amidodimethylpropionsäure, $NH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CH^2\text{-}COOH$ (W. Heintz [6])). Hauptproduct der Oxydation des Diacetonamins (vgl. pag. 246). Reindarstellung ebenfalls vermittelst der *Cu-verbindung* $(C^5H^{10}NO^2)^2Cu + 2H^2O$ (in Wasser und selbst kaltem abs. Alkohol mit tiefblauer Farbe löslich, monoklin, Krystallmessung von Lüdeke). *Freie Säure:* $C^5H^{11}NO^2 + H^2O$, in Wasser ungemein leicht, in verdünntem Alk. ebenfalls lösliche glasglänzende Krystalle; Reaction neutral; Schmp. 217°, sublimiren schon bei 180° in Nadeln, bei weiterem Erhitzen Zersetzung. Das *Silbersalz,* salpetersaure Silbersalz, *salzsaure Salz* $C^5H^{11}NO^2HCl + H^2O$, *Nitrat, Platindoppelsalz* $(C^5H^{11}NO^2HCl)^2\ PtCl^4$ werden beschrieben, die *Verschiedenheit* von der Amidovaleriansäure von Gorup Besanez und jener von

1) Ann. Ch. Ph. **156**, 42, 46.
2) Ann. Ch. **197**, 42.
3) Ann. Ch. **192**, 343.
4) Pogg. Ann. **114**, 627.
5) Compt. rend. **88**, 427; Berl. Ber. **12**, 1020.
6) Ann. Ch. **198**, 42.

Clark und Fittig erhellt deutlich aus den gegebenen Zusammenstellungen. Entsteht auch in geringer Menge bei der Oxydation des Triacetonamins (s. p. 247).

Als **Imidodimethylessigdimethylpropionsäure**,

$NH\begin{matrix}\diagup C(CH^3)^2_CH^2_COOH \\ \diagdown C(CH^3)^2_COOH\end{matrix}$, bezeichnet W. Heintz[1]) eine Säure $C^9H^{17}NO^4$, welche durch Oxydation des Triacetonamins mit $K^2Cr^2O^7$ und H^2SO^4 als Hauptproduct erhalten wird. Aggregate kleiner farbloser Krystallkörner von saurer Reaction, in kaltem H^2O ziemlich schwer, in heissem leichter, in kochendem Alkohol kaum löslich. Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, wohl unter Bildung von Amidodimethylessigsäure. Ist zweibasisch. *Kupfersalz*, $C^9H^{15}NO^4Cu + H^2O$: schwarzblaue in kaltem H^2O schwer l. Krystalle. *Silber*salze: $C^9H^{16}AgNO^4$ und $C^9H^{15}Ag^2NO^4 + HNO^3 + H^2O$. NH^4 und Ba-salz: Syrupe; Pb- u. Hg-salze in H^2O lösl. Kalisalz: $C^9H^{16}KNO^4 + 2H^2O$; Zinksalze: $(C^9H^{16}NO^4)^2Zn + 6H^2O$ und $C^9H^{15}ZnNO^4 + H^2O$. Die Verbindungen der Säure mit HCl und HNO^3 sind krystallinisch, eine $PtCl^4$-verbindung existirt anscheinend nicht.

Leucin (und *Tyrosin*) in Lupinenkeimen und Kartoffelknollen: E. Schulze[2]) Leucin und Benzoësäure (Destrem[3])).

Ueber das Auftreten und die Rolle des **Asparagins**, *Glutamins*, *Leucins*, *Tyrosins* beim Keimen des Kürbis sowie deren relative Mengen haben E. Schulze und J. Barbieri[4]) ausführliche Mittheilungen gemacht auf welche hier verwiesen werden muss. *Asparagin* in Keimen[5]).

Wird *Asparagin* in mässig starker kalter Kalilauge gelöst, zur Lösung Methylalkohol und dann viel Jodmethyl gesetzt, so krystallisiren weisse Prismen von Tetramethylammoniumjodid aus, während sich aus dem eingedampften Filtrat durch HCl eine *neue Säure* abscheidet. Dieselbe ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, mässig in heissem Alkohol, kaum in Aether löslich und besitzt die Formel $C^4H^5NO^3$ ($= C^4H^8N^2O^3 - NH^3$). Weisse vierseitige Blättchen. *Bariumsalz*: $(C^4H^4NO^3)^2Ba + 6H^2O$, weisse schwer lösl. Blättchen. *Neutrales Silbersalz*: $C^4H^4NO^3Ag$ (aus neutraler Lösung des NH^4-salzes mit $AgNO^3$), kleine Nadeln oder Blättchen: *basisches Silbersalz*: $C^4H^3NO^3Ag^2$ (aus ammoniakalischer Lösung),

1) Ann. Ch. **198**, 42.
2) Berl. Ber. **12**, 1924; C. Bl. 1879, 773.
3) Berl. Ber. **12**, 290, 373; vgl. Jahresb. r. Ch. 1878, 238.
4) J. pr. Ch. [2] **20**, 385; Berl. Ber. **12**, 2386; vgl. Berl. Ber. **11**, 1233, 710.
5) Berl. Ber. **12**, 1924.

amorpher Niederschlag. P. Griess, der Entdecker dieser Säure, stellt für sie die Formel $C^2H^3\!-\!NH\!\!<^{COOH}_{CO>}$ auf [1]).

Amidopyromekonsäure wird nach Art der aromatischen Amidoverbindungen aus Pyromekonsäure durch Nitriren und nachheriges Amidiren dargestellt. Formel: $C^5H^2(NH^2)O^2OH$. Zolllange farblose Nadeln, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem H^2O löslich; die Lösung reagirt neutral. *Eisenchlorid* gibt eine prächtig indigblaue, in grosser Menge eine grüne, schliesslich blutrothe Färbung. *Silbernitrat* wird zu Ag reducirt. Fixe Alkalien, nicht aber siedendes Wasser zersetzen schnell. — *Salzsaure Amidopyromekonsäure* $C^5H^2(NH^2)O^2OH\ HCl + H^2O$, grosse farblose rhombische Säulen, luftbeständig, in H^2O sehr leicht löslich (H. Ost [2]).

Taurin: vgl. Aethylenchlorsulfocyanid [3])

AMMONIAKDERIVATE VON ALDEHYDEN, ALDEHYDSÄUREN UND KETONEN.

Aldehydammoniake. *Aldehydammoniak* und HCN, vgl. Amidopropionitril pag. 258.

Aldehydammoniak und Acroleïn: H. Schiff [4]). Eine concentrirte Lösung von Aldehyd-Ammoniak gibt mit einer solchen von schwefelsaurem Silber gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, farblose durchsichtige Krystalle von *schwefelsaurem Aethylidenamin-Silber* $Ag^2SO^4(C^2H^4NH)^3NH^3, 3H^2O$. (W. G. Mixter [5])).

Chloral und Dichloracetamid vereinigen sich beim Erwärmen leicht zu *Chloral-Dichloracetamid*, $CCl^3_CH(OH)(NHC^2H^3O)$. Grosse bei 105° schmelzende in kaltem Wasser wenig lösliche Prismen. (R. Schiff und S. Speziale [6]). Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf *Chloralammoniak* und seine *Derivate*, vgl. Cyankalium pag. 256.

Valeraldehyd und Acroleïn: H. Schiff [4]) *Valeraldehyd* und *Anilin* erzeugen bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung das *Amylidenanilin*, $C^5H^{10}(NC^6H^5)$, eine bei 97° schmelzende in schönen monoklinen Prismen krystallisirende Base (Krystallbeschrei-

1) Berl. Ber. **12**, 2117.
2) J. pr. Ch. [2] **19**, 194; vorl. Mitthlg. daselbst. 34. Berl. Ber. **12**, 273, 1135.
3) Berl. Ber. **12**, 1360.
4) Berl. Ber. **12**, 297; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 240.
5) Sillim. Amer. J. [3], **17**, 427.
6) Gaz. ch. it. **9**, 335.

bung von Ditscheiner). Das salzsaure Salz, $C^5H^{10}NC^6H^5$ HCl, ist leicht löslich und gibt ein entsprechend zusammengesetztes schwer lösliches Platinsalz von der Farbe des Schwefelmangans. (E. Lippmann und W. Strecker [1]). H. Schiff [2]) constatirt, dass das aus den beiden Componenten bei 100° unter Anwendung gleicher Mengenverhältnisse entstehende dicke Oel von obiger Verbindung verschieden, wenn auch gleich zusammengesetzt ist.

Ueber *Aldolammoniakbasen* macht A. Wurtz [3]) Mittheilungen. Je nach den Versuchsbedingungen entstehen aus Aldol und NH^3 verschiedene Basen. Bei 100°, in wässriger Lösung, bilden sich sauerstoffhaltige wasserlösliche Basen. Bei 140—180° und Ueberschuss von NH^3 erhält man ein in H^2O unlösliches braunes Oel, während in der Lösung ausser sauerstoffhaltigen unkrystallisirbaren Basen ein krystallisirbares »Alkaloid« enthalten ist. Unterwirft man Aldol-Ammoniak (aus NH^3gas und ätherischer Aldollösung) der *trockenen Destillation* im NH^3-strom, indem man schnell auf 250° erhitzt, so bleibt ein brauner basischer Rückstand, während das Destillat aus zwei Schichten besteht, einer wässrigen (NH^3, Aldol-Ammoniak und eine andere Base enthaltend) und einer bräunlichen öligen Schicht. Letztere mit Aether extrahirt, gibt beim Schütteln an HCl Basen ab, die schliesslich in Vacuum fractionirt destillirt wurden wobei sie von 80—250° übergehen. Man hat so erhalten ein *Collidin* $C^8H^{11}N$ (Sdp. 177—179° bei 763 Mm), und zwei *sauerstoffhaltige Basen* $C^8H^{13}NO$ (Sdp. 160° bei 20 Mm Druck) und $C^8H^{15}NO^2$ (Sdp. 170 - 190° bei 20 Mm Druck). (Dioxyconiin? gibt mit PCl^5 und Reductionsmitteln kein Coniin). Diese letzteren öligen Basen zersetzen sich theilweise bei jeder Destillation und sind daher nicht rein erhalten worden; sie bilden analysirbare salzsaure oder bromwasserstoffsaure Salze und Platindoppelverbindungen. Ihre Bildung erklärt A. W. durch die Gleichungen:

$2C^4H^8O^2 + NH^3 = C^8H^{13}NO + 3H^2O = C^8H^{15}NO^2 + 2H^2O$. Die Base $C^8H^{13}NO$ gibt beim Erhitzen auf 250° H^2O, NH^3, zuweilen etwas Collidin, und eine sauerstofffreie Base von höherem Siedepunkt. In den Fractionen 100—120° (20 Mm Druck) scheint noch eine dem Collidin und Xylidin isomere Base enthalten zu sein.

Das oben erwähnte krystallisirte »Alkaloid« wird leichter aus *Crotonaldehyd* durch Mischen mit concentrirtem NH^3 unter Abkühlen

1) Berl. Ber. 12, 74; Wien. Ber. 78, II, 247.
2) Berl. Ber. 12, 298.
3) Compt. rend. 88, 940, 1154; Berl Ber. 12, 1710, 2080; Bull. soc. chim. 31, 433.

und schliessliches Erwärmen auf 100° gewonnen. In kaltem H^2O wenig, in heissem sehr löslich; man erhält daraus glänzende orthorhombische Prismen. Formel: $C^{12}H^{24}N^4 + 6H^2O$; verlieren das Krystallwasser bei 100°. Benennung: *Tricrotonylenamin*, $N^4\begin{cases}H^6\\(C^4H^6)^3\end{cases}$. Auch in Alkohol leicht löslich. Bei starkem Erhitzen zersetzt es sich, mit HCl wird es rückwärts verseift unter Bildung harziger Produkte. Die Abhandlung enthält Beschreibung und Analysen einer Anzahl zum Theil schön krystallisirter Salze von theilweise complicirter Zusammensetzung, in denen die Base bald drei-, bald viersäurig fungiren soll; z. B. sollen drei Golddoppelsalze existiren.

Oxydation von *Thialdin* mittelst Kalium- oder Zinkpermanganat. (J. Guareschi [1]).

Derivate der Glyoxylsäure. *Amidoglyoxylsäure.* C. Böttinger [2]) NH^4-salz: nicht rein darstellbar; Condensation beim Kochen. Ca-salz, $C^2H^4caNO^3$: in H^2O unlöslich, beim Kochen Zersetzung. Die Mutterlauge des NH^4-salzes liefert beim Stehen an der Luft einen rothen Farbstoff.

Anilglyoxylsäure $\begin{matrix}CHNC^6H^5\\|\\COOH\end{matrix}$. C. Böttinger [3]). Das Anilinsalz, $(C^8H^7NO^2)C^6H^7N$, entsteht wohl neben dem Anhydrid (s. u.) durch Einwirkung von Anilin auf Glyoxylsäure, ist indess schwer rein zu erhalten. Das Ba-salz, $C^8H^6baNO^2$, ein ausgezeichneter gelber Farbstoff, ist in H^2O sehr leicht, in absol. Alkohol nicht löslich. Das *Anhydrid*, $C^{16}H^{12}NO^3$, ist ein rothes, in heissem H^2O unlösliches Pulver. Bei der trockenen Destillation des rohen Ammoniaksalzes wird Carbanilid gebildet.

Acetonbasen. Eine Ammoniakbase des *Sulfocyanacetons* ist als *Imidosulfocyanaceton* bei Sulfocyanverb. beschrieben. Ueber seine bisherigen und auch seine sogleich zu besprechenden Arbeiten über die *Constitution* der Ammoniakderivate des Acetons hat W. Heintz [4]) zusammenfassend berichtet. Als Oxydationsproduct des *Diacetonamins* mit K^2MnO^4, besser chromsaurem Kali und Schwefelsäure, hat W. Heintz [5]) Ameisensäure (Dioxymethylen) und Amidodimethylpropionsäure, $NH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CH^2\text{-}COOH$, (vgl. p. 242), in ge-

1) Berl. Ber. **12**, 682; Jahresb. f. r. Ch. 1878, 243.

2) Berl. Ber. **12**, 244; vgl. auch Berl. Ber, **12**, 545; Ann. Ch. **198**, 217.

3) Ann. Ch. **198**, 222.

4) Sonderabdruck aus der Festschrift der naturforschenden Gesellschaft zu Halle, 1879.

5) Ann. Ch. **198**, 42.

ringer Menge ausserdem Essigsäure und Amidodimethylessigsäure, $NH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}COOH$, gewonnen. In entsprechender Weise liefert das *Triacetonamin* unter Aufnahme von 3 O eine zweibasische Säure $C^9H^{17}NO^4$, welche als Imidodimethylessigdimethylpropionsäure

$$NH\langle{}^{C(CH^3)^2\text{-}CH^2\text{-}COOH}_{C(CH^3)^2\text{-}COOH}$$

, (vgl. p. 243) bezeichnet wird, neben sehr wenig Amidodimethylpropionsäure. Dadurch hält W. H. die Structurformeln $NH^2\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$ für Diacetonamin und

$$NH\langle{}^{C(CH^3)^2\text{-}CH^2}_{C(CH^3)^2\text{-}CH^2}\rangle CO$$

für Triacetonamin für bewiesen.

W. Heintz [1]) beschreibt die folgenden *Chromate* des *Triacetonamins*: 1) $(C^9H^{17}NO)^2$ $H^2Cr^2O^7$. rothe Tafeln, 2) $(C^9H^{17}NO)^2$ H^2CrO^4, hellgelb, leicht löslich und in 1) übergehend.

Methyl- und *Dimethyldiacetonamin*, $C^7H^{15}NO$ und $C^8H^{17}NO$, Th. Götschmann [2]). Wie Ammoniak, so treten Methyl- und Dimethylamin mit Aceton unter Elimination von Wasser zu dem Diacetonamin entsprechenden Basen zusammen, wenn man die Lösungen der Basen in überschüssigem Aceton Monate lang stehen lässt oder (bei Dimethylamin) 48 Stunden lang auf 100—105° erhitzt. Man stellt aus dem Reactionsproduct die Platinsalze dar, die sich bei Methylamin direkt trennen lassen. Bei Dimethylamin weil sie eine Doppelverbindung (s. u.) bilden, erst in die Goldsalze übergeführt werden müssen. Das Salz $(C^7H^{15}NO\ HCl)^2\ PtCl^4$ bildet gut ausgebildete rhombische in Alkohol schwer, in H^2O ziemlich leicht (5½ in 100 bei 20°) lösliche Prismen, das Salz $(C^8H^{17}NO\ HCl)^2\ PtCl^4$ längliche Täfelchen von entsprechender Löslichkeit; es geht mit dem salzsauren Dimethylaminplatinchlorid eine (oben erwähnte) in büschelförmig gruppirten, in H^2O schwer löslichen Prismen krystallisirende Doppelverbindung ein, welche durch Umkrystallisiren nicht zerlegt wird. Bei Anwendung von Methylamin enthält das mit $PtCl^4$ versetzte Reactionsprodukt ausser dem Diacetonamin-Doppelsalz noch eine Platinchlorürverbindung $(C^7H^{15}NO\ HCl)^2\ PtCl^2$ (tiefrothe Krystalle) und das klebrige Platinsalz einer complicirteren Base, welche von dem Diacetonamin vermittelst der Oxalate getrennt wird. Die salzsauren, schwefelsauren, salpetersauren *Salze* sind schwer oder gar nicht krystallisirbar und sehr hygroskopisch, die Oxalate etwas besser characterisirt; Methyldiacetonamin liefert ein neutrales und ein saures oxalsaures Salz. Die $AuCl^3$-verbindungen krystallisiren schön. Die *freien Basen*

1) Ann. Ch. 198, 87. 2) Ann. Ch. 197, 27.

zerfallen bei dem Versuch, sie darzustellen, grösstentheils in die Amine und Mesityloxyd, analoger Zersetzung unterliegt das salzsaure Dimethyldiacetonamin beim Eindampfen der Lösung.

Die aus dem Nitrosomethylketon durch Reduction entstehende Base $CH^3_CO_CH(NH^2)_CH^3$ (vgl. p. 232) geht leicht unter Wasserabspaltung in eine andere Base, wohl $CH^3_C_CH_CH^3$ (mit N-Brücke: \N/) über. (H. Gutknecht [1]).

AMIDE; THIAMIDE UND IMIDOTHIOÄTHER.

Acetamide. *Acetamid* und Ferro- und Ferricyanwasserstoff: L. J. Eisenberg [2]) *Monochloraethylacetamid* (Tscherniak und Norton [3]). *Dichloracetamid* und Chloral: Vgl. Chloral-Dichloracetamid (bei Aldehydammoniaken p. 244). Acetamid und Benzylchlorid (2 : 1 Mol.) bilden *Benzylacetamid*, $C^2H^3ONHC^7H^7$, welches bei 57° schmilzt (Strakosch 30°) und bei 300° siedet. Wird durch alkoholisches Kali glatt verseift unter Bildung von Benzylamin, welches auf diese Weise am einfachsten dargestellt wird. (Ph. Rudolph [4]).

Butyramide. *Methyloxybutyramid*, $CH^3_CH^2_CH(OCH^3)_CONH^2$ E. Duvillier [5]) Aus dem entsprechenden Methylaether und dem dreifachen Volum alkoholischen NH^3 durch mehrtägiges Erhitzen auf 100°. Feine verfilzte Nadeln, in H^2O, Alkohol und Aether sehr löslich. Schmp. 77—78°; verflüchtigt sich schon unter 100°.

Aethyloxybutyramid (Duvillier [6]); Pinner, vgl. Cyanallyl.

Ein **Crotonamid**, $C^4H^5ONH^2$, seideglänzende Nadeln, Schmp. 159°, scheint von A. Pinner [7]) erhalten worden zu sein. (Vgl. Cyannallyl p. 259.)

Amide der Dichloracetylcarbonsäure vgl. Trichloracetylcyanid p. 260.

Das sog. **Isaethionsäureamid** ist kein Amid, sondern das Ammoniaksalz der Diisaethionsäure (vgl. p. 150). (F. Carl [8]).

Als **Phenyllactimid** bezeichnen R. Fittig und E. Posen [9]) eine durch mässig concentrirte Schwefelsäure (1 Thl. H^2SO^4 : 1 Thl. H^2O) aus Amidohydrozimmtsäure durch Wasserabspaltung entstehende Ver-

1) Berl. Ber. **12**, 2290.
2) Ber. Ber. **12**, 2234.
3) Berl. Ber. **12**, 285; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 246.
4) Berl. Ber. **12**, 1297.
5) Compt. rend. **88**, 599; Berl. Ber. **12**, 1210.
6) Berl. Ber. **12**, 370.
7) Berl. Ber. **12**, 2053.
8) Berl. Ber. **12**, 1604.
9) Ann. Ch. **200**, 97.

bindung C^9H^9NO. Seideglänzende feine Nadeln, in kaltem H^2O sehr schwer, in heissem schwer, in Alkohol, Aether, CS^2 leicht löslich. Schmp. 146—147°. Neutrale Verbindung.

Oxamide. *Dichtigkeitsmessungen* einiger Oxamide und anderer Amide: H. Schröder [1]) *Oxamidchlorid*: O. Wallach und P. Pirath [2]). *Diaethyloxamidchlorid*, vgl. Oxaldiaethylthiamid.

Durch Erhitzen von Oxalaether mit Dimethyl-p-phenylendiamin entstehen 1) *Dimethyl-p-phenylendiaminoxaminsäureaethylaether*, $\begin{array}{l}CO_NH_C^6H^4N(CH^3)^2\\ |\\ COOC^2H^5\end{array}$. Schwefelgelbe Blätter oder kurze dicke Nadeln, Schmp. 117°, schwer in Aether, leicht in warmem Alkohol löslich; besitzt basische Eigenschaften. Durch alkohol. KOH leicht verseifbar zur freien Säure: leicht löslich in H^2O, an der Luft dunkelnd, in kochendem Alkohol schwer löslich, breite Blättchen, bei 192° unter Gasentwicklung schmelzend. Kalisalz: glänzende Blättchen, in kaltem Alkohol unlöslich. Bariumsalz in H^2O schwer löslich. — Mit alkohol. NH^3 liefert der Aether das *Mono-p-amidodimethylphenyloxamid* $\begin{array}{l}CONH_C^6H^4N(CH^3)^2\\ |\\ CONH^2\end{array}$, warzenförmige, bei 257—259° schmelzende Substanz, in kochendem Alkohol schwer löslich, mit Säuren schwer lösliche Salze, z. B. $(C^{10}H^{13}O^2N^3)^2 H^2SO^4$ bildend.

2) *Di-p-amidodimethylphenyloxamid*, $\begin{array}{l}CONHC^6H^4N(CH^3)^2\\ |\\ CONHC^6H^4N(CH^3)^2\end{array}$, eine in H^2O unlösliche, in kochendem Alkohol, Benzol, $CHCl^3$ schwer lösliche gelbe Masse, welche bei 270° noch nicht geschmolzen ist. Zweisäurige Base, deren Salze leicht lölich sind. (R. Sendtner [3])

Succinamide und -imide. o- und p-*Toluylsuccinimide*, $C^2H^4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\right\rangle N_C^6H^4_CH^3$ (G. von Bechi [4]). Schon von Michael, Sell und Taylor dargestellt [5]). Liefern beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, während 7 Stunden auf 100° *Toluylsuccinamide*, $C^2H^4\left\langle\begin{array}{l}CO_NH^2\\ CO_NH_C^6H^4_CH^3\end{array}\right.$. Das o-Toluylsuccinamid bildet weisse glänzende, bei 160° schmelzende Blättchen, die sehr ähnliche, weniger leicht in Wasser lösliche p-Verbindung schmilzt bei 148°. Spalten sich beim Erhitzen in NH^3 und die Imide. —

1) Berl. Ber. **12**, 1611.
2) Berl. Ber. **12**, 1063.
3) Berl. Ber. **12**, 530.
4) Berl. Ber. **12**, 25; 320.
5) Vgl. Jahresber. f. r. Chem. 1877, 378, 380.

Toluylsuccinaminsäuren, $C^2H^4\begin{cases}COOH\\CO_NH_C^6H^4_CH^3\end{cases}$. Aus den Toluylsuccinimiden durch Kochen mit Barytwasser und Behandeln der erhaltenen Lösung mit H^2SO^4. o-Säure: weisse glänzende bei 97° schmelzende Nadeln; Bariumsalz: körnige Masse, ein Mol. Krystallwasser enthaltend. p-Säure: Schmp. 157°; Bariumsalz: weisse glänzende 1 H^2O-enthaltende Schuppen. Hitze spaltet die Säuren in H^2O und die Imide. *Ditoluylsuccinamide*, $C^2H^4\begin{cases}CO_NH_C^7H^7\\CO_NH_C^7H^7\end{cases}$. Beim Erhitzen von 2 Mol. o- oder p-Toluidins mit 1 Mol. Bernsteinsäure neben viel Monoimid entstehend. Feine weisse Nadeln, sehr wenig löslich in H^2O, ziemlich gut in Alkohol; Schmp. der o-Verbindung 100°, der p-Verbindung 256°. Geben beim weiteren Erhitzen Toluidin und Toluylsuccinimid.

Succinimide, Bechi, Arch., sc. ph. nat. (3), **1**, 459.

Ein complicirtes **Amid der Desoxalsäure**, $C^6H^{12}N^4O^5+H^2O$, beschreibt H. Brunner [1]). Rothbraunes amorphes äusserst hygroskopisches Pulver.

Thiamide. *Rubeanwasserstoffsäure*, Constitution: O. Wallach und P. Pirath [2]).

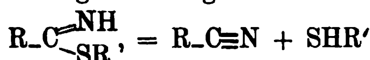
Oxaldiäthylthiamid (Thiodiäthyloxamid), $\begin{matrix}CSNHC^2H^5\\|\\CSNHC^2H^5\end{matrix}$, haben O. Wallach und P. Pirath [3]) aus Diäthyloxamidchlorid (in Benzollösung) und Schwefelwasserstoff gewonnen. Sehr grosse dünne röthlich gelbe durchsichtige Blätter, in Benzol und Alkohol leicht löslich; Schmp. 54°. Liefert mit $NaOC^2H^5$ und BrC^2H^5 ein schweres Oel, wahrscheinlich einen Imidothioäther nach Analogie der aus einbasischen Thiamiden entstehenden Verbindungen. Auch *Oxanilid* scheint ein Thiamid zu liefern.

Thiamide (auch Thioharnstoff) und *Haloidalkyle*, vgl. folgenden Abschnitt.

Imidothioäther. Die Additionsprodukte von *Haloidalkylen* (Jodmethyl, -äthyl, Chlorbenzyl) an nicht substituirte *Thiamide* einbasischer Säuren, welche A. Bernthsen [4]) früher dargestellt hat, ($C^6H^5CH^2CSNH^2$ und $C^6H^5CSNH^2$) sind von Demselben [5]) als Halogenwasserstoffsalze von *Imidothioäthern* der Formel $R_C\begin{cases}NH\\SR\end{cases}$, erkannt worden, entsprechen also (den Wallach'schen Isothia-

1) Berl. Ber. **12**, 542.
2) Berl. Ber. **12**, 1063.
3) Berl. Ber. **12**, 1065.
4) Ann. Ch. **192**, 56.
5) Ann. Ch. **197**, 341.

miden) den von Bernthsen und Klinger[1]) studirten Haloidalkyl-Thioharnstoffen (siehe unten) und A. B. hat ferner experimentell nachgewiesen, dass die nach A. Pinner und F. Klein[2]) aus den Nitrilen, Merkaptanen und Salzsäure mit grosser Leichtigkeit darstellbaren Imidothioäther, resp. deren Salze, mit den von ihm gewonnenen Verbindungen identisch sind. Die Salze sind oft schön krystallisirt, besonders auch die Platinsalze, dagegen zeigen die freien Basen (z. Th. schon bei gew. Temperatur sehr grosse Neigung zur Zersetzung nach folgender Gleichung:



$$R{-}C{\lt}^{NH}_{SR'} = R{-}C{\equiv}N + SHR'$$

[in Nitril und Mercaptan].

Beschrieben werden folgende Verbindungen:

Phenylacetimidothiäthyläther, $C^6H^5{-}CH^2{-}C{\lt}^{NH}_{SC^2H^5}$. HJ-salz $C^{10}H^{13}NS\,HJ$: Prismen, Schmp. 115—116°. Platinsalz, $(C^{10}H^{13}NS\,HCl)^2\,PtCl^4$: schöne rhombische Blättchen, schmilzt unter 130°. HCl-salz $C^{10}H^{13}NS\,HCl$: schöne farblose Prismen, sehr leicht löslich in H^2O und Alkohol, Schmp. etwa 118—121°. — *Benzimidothiäthyläther*, $C^6H^5{-}C{\lt}^{NH}_{SC^2H^5}$. HJ-salz, $C^9H^{11}NS\,HJ$: prachtvolle dicke centimeterlange schwach gelbe monokline Prismen (Krystallmessung von C. Bodewig), sehr leicht in H^2O und Alkohol löslich, aus 30° warmem H^2O krystallisirbar, mit heissem sich zersetzend (wie die anderen Salze). Schmp. 142°. Pt-salz, $(C^9H^{11}NS\,HCl)^2\,PtCl^4$: gelbe aus grossen Nadeln bestehende Büschel. HCl-salz, $C^9H^{11}NS\,HCl$: kurze dicke weisse Prismen, bei etwa 188° schmelzend. — *Benzimidothiobenzyläther*, $C^6H^5{-}C{\lt}^{NH}_{SC^7H^7}$. Salzsaures Salz, $C^{14}H^{13}NS\,HCl$: weisse bei 181° schmelzende Tafeln, in Lösung leicht zersetzbar unter Bildung von Benzylmercaptan.

Imidothioäther aus Oxaldiäthylthiamid, vgl. dieses pag. 250.

Die Untersuchung der Addition von *Alkylhaloiden* an *Thioharnstoff*, durch welche sie den jodwasserstoffsauren etc. Thioharnstoffen isomere Verbindungen erhalten, ist von A. Bernthsen und H. Klinger[3]) fortgesetzt worden. *Benzylchlorid* und Thioharnstoff vereinigen sich beim Erwärmen im Kölbchen und Umschütteln

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 268; siehe unten.

2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 251.

3) Berl. Ber. **12**, 574; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 268.

schnell mit einander; die Masse erstarrt zu einem harten Krystallkuchen, welcher das *salzsaure Salz* einer Base, $C^8H^{10}N^2S$ HCl darstellt. Krystallisirt in kleinen Nadeln oder grösseren Prismen, ist in H^2O und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 166—168°. Gibt ein Chloroplatinat, hübsche Prismen. NaOH oder NH^3 erzeugen in der wässrigen Lösung eine voluminöse schneeweisse Fällung der *freien Base,* $C^8H^{10}N^2S$, welche aus Benzol als lockere filzige aus kleinen Nadeln bestehende Masse krystallisirt. Sie ist dem Benzylsulfoharnstoff *isomer,* zersetzt sich sehr leicht unter Bildung von Benzylmerkaptan und wird beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (71—72°) schnell und glatt in letzteres und Dicyandimid, $C^2H^4N^4$, gespalten, nach der Gleichung; $2C^8H^{10}N^2S = C^2H^4N^4 + 2C^7H^7SH$.

A. B. und H. K. nehmen für die Base die Constitution $C\begin{cases}-NH^2\\ =NH\\ -S_C^7H^7\end{cases}$ an, (Carbaminimidothiobenzyläther), sodass dieselbe den Imidothioäthern[1]) von O. Wallach, von Pinner und Klein und von A. Bernthsen analog erscheint. Die früher beschriebenen »*Jodäthylthioharnstoff*« und »*Jodmethylharnstoff*« sind ihren schon mitgetheilten Reactionen nach offenbar die jodwasserstoffsauren Salze entsprechender Basen, z. B. $C\begin{cases}-NH^2\\ =NH\\ -S_CH^3\end{cases}$.

Eine ganze Reihe von Imidothioäthern (»Isothiamiden«) wurde von O. Wallach und H. Bleibtren[2]) nach der schon besprochenen Methode[3]) dargestellt.

Methylisothiacetanilid,	$CH^3C\begin{cases}-SCH^3\\ =NC^6H^5\end{cases}$	flüssig, Sdp. 244—246°.
Aethylisothiacetanilid,	$CH^3C\begin{cases}-SC^2H^5\\ =NC^6H^5\end{cases}$	» » 255—257°,
Propylisothiacetanilid,	$CH^3C\begin{cases}-SCH^2C^2H^5\\ =NC^6H^5\end{cases}$	» » 270—273°.
Isopropylisothiacetanilid	$CH^3C\begin{cases}-SCH(CH^3)^2\\ =NC^6H^5\end{cases}$	» » —
Allylisothiacetanilid,	$CH^3C\begin{cases}-SC^3H^5\\ =NC^6H^5\end{cases}$	» oberh. 260° u. Zers.
Isobutylisothiacetanilid,	$CH^3C\begin{cases}-SC^4H^9\\ =NC^6H^5\end{cases}$	» zers. sich b. Dest. unter gew. Druck.

Die durch wässrige Mineralsäuren aus diesen Verbindungen ent-

1) Vgl. vorige Abhandlung.
2) Berl. Ber. 12, 1061.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 250.

stehenden schwefelhaltigen Oele sind Aether der Thiacetsäure $(CH^3_C\lesssim^{SR'}_{O})$. Beim Erhitzen von 2 Mol. Aethylisothiacetanilid mit 1 Mol. Oxalsäure entsteht auffallender Weise Aethenyldiphenylamidin, welches leicht aus Anilin und genanntem Imidothioäther sich gewinnen lässt.

Eine interessante ebenfalls zu den *Imidothioäthern* zu zählende Substanz mit zweiwerthigem Radical hat A. W. Hofmann [1]) dargestellt. Derselbe erhitzt 2 Thl. Phenylbenzamid *(Benzanilid)*, $C^6H^5_CO_NH_C^6H^5$ mit 1 Th. *Schwefel* einige Stunden lang zum Sieden und zieht nach dem Erkalten den krystallinischen schwarzen Kuchen wiederholt mit heisser HCl aus. Auf Wasserzusatz fällt eine weisse Krystallmasse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 115° bildet und gegen 360° unzers. destillirt. Auch in Aether und CS^2 löslich. Schwache Base, riecht nach Theerosen und Geranien. Die Zusammensetzung ist $C^{13}H^9NS$, die des Golddoppelsalzes $(C^{13}H^9NS\ HCl)^2AuCl^3$; die Bildung entspricht der Gleichung $C^{13}H^{11}NO + S = C^{13}H^9NS + H^2O$. Ausbeute beträchtlich. Nicht durch conc. HCl bei 200°, aber beim Schmelzen mit Kalihydrat spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Benzoësäure und o-Amidophenylmercaptan, $C^6H^4\langle^{NH^2}_{SH}$. Wird letzteres (oder seine Salzsäure-Verbindung) mit Benzoylchlorid oder Benzotrichlorid erhitzt, so resultirt wieder die Substanz $C^{13}H^9NS$. Dieselbe ist daher als *Benzimidothiophenylenäther*, $C^6H^5_C\lesssim^{N}_{S}\gtrsim C^6H^4$, anzusprechen: sie wird von A. W. H. als [*»Benzenylamidophenylmerkaptan«*] bezeichnet. Ihre Analogie mit Hübner's Anhydrobasen [2]) und Ladenburg's Benzenylamidophenol [2]) etc. ist bemerkenswerth.

CYAN, BLAUSÄURE, CYANIDE, NITRILE, CYANSÄURE, SULFOCYANSÄURE, SENFÖLE.

Cyan. Ueber die Einwirkung des *Cyans* auf Eiweiss: O. Loew [3]). *Rubeanwasserstoffsäure* siehe bei Thiamiden.

Synthese der Blausäure aus Cyan und Wasserstoff. Man hat

1) Berl. Ber. **12**, 2359.
2) Literaturnachweise in der Abhandlung.
3) Bull. soc. chim. **31**, 283; schon mitgetheilt Jahresb. f. r. Ch. 1877, 542.

bisher nach Gay-Lussac angenommen, dass Cyan und Wasserstoff nicht direkt vereinigt werden könnten. Berthelot[1]) bezweifelte dies Ergebniss auf Grund der Bildungswärme der Blausäure und des Cyans, und der Analogie des letzteren mit dem Chlor, und hat daher neue Versuche angestellt. Es findet sich, dass in der That Cyan und Wasserstoff sich vereinigen können. Es geschieht dies schon partiell beim Durchleiten eines Gemisches gleicher Volumina Cyan und H durch eine 500—550° heisse Röhre, besser, fast glatt, durch mehrstündiges Erhitzen eines solchen Gemisches auf genannte Temperatur in einer zugeschmolzenen Röhre. (Fertige HCN bleibt unter diesen Bedingungen unzersetzt.) Beim Oeffnen unter Hg wird $^1/_7$ der Röhre von Hg erfüllt; es findet sich etwas Paracyan abgeschieden; $^5/_7$ des Gases, aus HCN bestehend, lösen sich in Kalilauge, das letzte Siebentel bleibt unabsorbirt: das dem gebildeten Paracyan äquivalente Volum Wasserstoff (ohne Cyan). — Bei niedrigerer Temperatur und längerer Dauer des Erhitzens ist die Reaction weniger vollständig, während bei noch höherer Temperatur freier Stickstoff auftritt. — Auch mit anderen Metallen als Kalium, für welches Gay-Lussac dies schon nachgewiesen hat, vereinigt sich Cyan direkt bei 300° in geschlossener Röhre, nämlich mit Zink, Cadmium und Eisen, und zwar wird $^1/_3$, ja selbst mehr als die Hälfte des Cyanvolums von ihnen aufgenommen. Cu und Pb verbinden sich unter denselben Umständen wenig, Hg gar nicht mit dem Gas. — Auf die weiteren theoretischen Ausführungen des Vf. muss verwiesen werden.

Blausäure. *Bildung.* Bildet sich im electrischen Licht beim Durchleiten von Luft durch hohle Kohlenpole (vielleicht unter vorheriger Acetylenbildung?). J. Dewar[2]). — Entsteht nur in *höchst minimalen* Mengen bei der trockenen Destillation von *ameisensaurem Ammoniak.* Die zahlreichen Angaben der Lehrbücher über reichliche Entstehung von HCN sind hiernach zu corrigiren. Das Hauptproduct der Reaction ist vielmehr *Formamid.* (R. Andreasch[3])). Bildet sich beim Durchleiten eines Gemisches von Aethylen und NO^2 durch eine auf 400° erhitzte Glasröhre. (Schützenberger[4]). Ferner bei *Oxydation* von Thialdinen u. s. w. durch $KMnO^4$ oder NO^3H; von Sulfocyanaten und Senfölen durch NO^3H: J. Guareschi[5]). Besprechung von Reactionen der Blausäure: Derselbe.

1) Compt. rend. **89**, 65; Berl. Ber. **12**, 2153; Ann. chim. phys. [5], **18**, 378.
2) R. Soc. Proc. **29**, 188.
3) Berl. Ber. **12**, 973; vgl. Compt. rend. **59**, 51.
4) Bull. soc. chim. **31**, 482; Berl. Ber. **12**, 2091.
5) Berl. Ber. **12**, 1699.

Sie entsteht ferner bei der freiwilligen Spaltung der Nitromilchsäure, $COOH_CHO(NO^2)_CH^3 = COOH_COOH + HCN + H^2O$. (L. Henry [1]); bei der Oxydation der Pyromekonsäure (H. Ost [2])) und der Laevulinsäure (B. Tollens [3])).

Bestimmung der Blausäure im Bittermandelwasser [4]). *Einwirkung* der Blausäure auf *Aldehydammoniak*, vgl. Amidopropionitril; auf *Diäthylketon* und *HCl*, B. Freytag [5]). Mit *Methylacetessigäther* vereinigt sie sich bei 80° zum Nitril der Oxyadipinsäure (vgl. p. 261). Sie verwandelt *Glyoxylsäure* unter Entbindung von CO^2 (Oxydationsproduct) in Glycolsäure (Reductionsproduct). C. Böttinger [6]).

Sie vereinigt sich nach J. v. Hörmann [7]) mit *Epichlorhydrin* bei sehr langem Erhitzen auf 40—70° zu einer Verbindung $C^3H^5OCl + HCN$. Bräunliche ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, in H^2O, Alkohol, Aether leicht löslich. Nicht destillirbar. Als Nitril einer Chloroxybuttersäure (s. p. 205) zu letzterer verseifbar. Einwirkung der Blausäure auf *Diazoverbindungen*, vgl. letztere. S. Gabriel [8]).

Tricyanwasserstoff. Eine *polymere* Cyanwasserstoffsäure, $(CNH)^3$ beschreiben H. Lescoeur und A. Rigaut [9]). Die Verfasser haben offenbar übersehen, dass die von ihnen veröffentlichten Resultate bereits in den Jahren 1873 und 1874 von O. Lange [10]) und R. Wippermann [11]) ausführlicher mitgetheilt worden sind. Auch die aus dem Azulmin entstehenden Substanzen, über welche O. Jacobson und A. Emmerling [12]) 1871 berichtet haben, werden von ihnen z. Th. neu beschrieben; sie schreiben einer der Azulminsäure ($C^4H^5N^5O$) oder Mycomelinsäure ($C^4H^4N^4O^2$) ähnlichen Substanz die Zusammensetzung $(CNH)^3 H^2O$ zu, ohne für deren chemische Homogenität Beweise zu erbringen. Der Tricyanwasserstoff soll als schwache Base ein salzsaures Salz $C^3N^3H^3, HCl$ bilden.

Chlorcyan wird durch überschüssiges Br selbst bei 350° nicht zersetzt (Ezweiler [13])).

---

1) Berl. Ber. **12**, 1837.
2) J. pr. [2] Ch. **19**, 199.
3) Berl. Ber. **12**, 334.
4) Berl. Ber. **12**, 271; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 252.
5) J. pr. [2] Ch. **20**, 380.
6) Ann. Ch. **198**, 209.
7) Berl. Ber. **12**, 23.
8) Berl. Ber. **12**, 1637.
9) Compt. rend. **87**, 310;
10) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 195.
11) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 256.
12) Berl. Ber. **4**, 947.
13) Berl. Ber. **12**, 678.

Cyankalium etc. Ueber die Einwirkung von Cyanverbindungen auf Diazobenzol: S. Gabriel [1]), P. Griess [2]). Vgl. Diazobenzol.

Bildung krystallisirter Metalloxyde mittelst Cyankalium. L. Varenne [3]).

Nach Ern. Baudrimont [4]) wird Chamäleonlösung durch Cyankaliumlösung um so rascher entfärbt, je wärmer und concentrirter die Lösungen sind. Es wirken dabei im Maximum $5KMnO^4$ auf 2KCN. In saurer Lösung geht die Reaction langsamer als in neutraler oder alkalischer. Je nach der Menge des angewandten $KMnO^4$ entstehen Harnstoff, CO^2, Nitrite, Nitrate, Oxalsäure und Ameisensäure, sowie NH^3 (in Folge Zersetzung des Harnstoffs). Am meisten Harnstoff bildet sich in stark mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung, während in alkalischer Flüssigkeit wenig Harnstoff, dafür aber eine reichlichere Menge von Nitrit gebildet werden.

Die Einwirkung von Cyankalium auf *Chloralammoniak* und dessen Derivate besprechen R. Schiff und S. Speziale [5]). Zunächst halten sie gegenüber Pinner [6]) die Formel $CCl^3\text{-}CH(OH)NHC^2H^3O$ für das Chloral-Acetamid aufrecht, weil es sich nicht nach Art der Amine mit Benzaldehyd oder Senfölen vereinige.

Wie Cyankalium und Chloral den Aether der Dichloressigsäure, so liefert Cyankalium und *Chloralammoniak* unter ganz ähnlich verlaufender Einwirkung Dichloracetamid. Aus *Chloralacetamid* hingegen entsteht unter Essigsäureabspaltung eine Substanz von der empirischen Zusammensetzung $C^{14}H^{18}Cl^8N^4O^5$ (Schmp. 120°, gut aus Aether kryst., in kaltem H^2O kaum löslich). — *Chloraldichloracetamid* wird durch KCN in Dichloressigsäure und Dichloracetamid gespalten; *Chloralbenzamid* gibt eine Verbindung $C^{20}H^{14}Cl^4N^4O$ (Schmp. 131°, kleine weisse in Alkohol ausserordentlich lösliche Krystalle), wohl unter HCN-addition.

Kaliumcyanosulfit, $SO^2CNK\ H^2O$. Entsteht nach A. Étard [7]), wenn man SO^2 in eine kaltgehaltene 40procentige Lösung von Cyankalium einleitet. Das Salz scheidet sich in nierenförmigen aus harten Nadeln bestehenden Massen ab; löst sich mehr in kaltem als in heissem Wasser; entwickelt beim Kochen mit KOH Ammoniak, reducirt Gold- und Silbersalze. Gibt bei der trockenen Destillation H^2O, SO^2 und Kaliumsulfat oder -sulfocyanat; mit PCl^5: $POCl^3$ und

1) Berl. Ber. **12**, 1637.
2) Berl. Ber. **12**, 2119.
3) Compt. rend **89**, 360.
4) Compt. rend. **89**, 1115.
5) Gaz. ch. it. **9**, 335.
6) Berl. Ber. **10**, 1964; Jahresb. f. r. Ch. 1877, 227.
7) Compt. rend. **88**, 649; Berl. Ber. **12**, 1210.

$SOCl^2$. Giftig. Verdünnte Säuren zersetzen unter Bildung eines weissen, wenig löslichen krystallinischen Pulvers, welches die Zusammensetzung $SO^2CNK + SO^2CNH + 3H^2O$ besitzen und also ein *„saures Kaliumcyanosulfit“* repräsentiren soll. Es wird auch durch Säuren aus den Mutterlaugen des ersten Salzes gefällt; hingegen geben letztere mit mehr SO^2 ein anderes Salz von der Formel $SO^2CNK + SO^3HK$ in langen Nadeln. A. E. schreiben dem Kaliumcyanosulfit die Formel $(HO)^2{=}S{\overset{\diagup CN}{\underset{\diagdown O}{-K}}}$ zu.

Ferro- und Ferricyanverbindungen. *Technische* Gewinnung von Ferrocyanverbindungen: J. Tscherniak und H. Günzburg[1]). Das Ferrocyankalium wird durch Erhitzen von Rhodankalium, Kalk, Kohle und Eisen auf Rothgluth und wässeriges Auslaugen erhalten: $6KSCN + 5CaO + 5C + Fe = FeS + 5CaS + 5CO + 6CNK$.

Entwässertes Ferrocyankalium erleidet durch *Brom* bei 250° Zersetzung (Ezweiler[2]); es scheint neben den Brommetallen Cyanurbromid zu entstehen.

Organische Ferricyanverbindungen siehe unter Ammoniumbasen.

Nitrile. *Allgemeines.* Ausser Methylalkohol und Acetonitril hat C. Vincent[3]) in den Producten der trockenen Destillation der *Rübenmelasse* noch Propionitril (in relativ grösster Menge), Butyronitril (normal) und Valeronitril (Gährungs-Verb.) aufgefunden und die entsprechenden Säuren daraus rein dargestellt.

Die Nitrile der Buttersäure, Baldriansäure, Capronsäure, Caprinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure sind in den nicht basischen Bestandtheilen des *Knochentheeröls* enthalten. (Weidel[4])).

Nitrile (Benzo- und Naphtonitril) verlieren ihre Cyangruppe nicht durch energisches Chloriren oder Bromiren. (Moë[5]).

Kyanaethin, $C^9H^{15}N^3$, verhält sich gegen Jodaethyl und gegen Acetylchlorid wie eine tertiäre Base. Mässig verdünnte H^2SO^4 oder HCl führt es bei 180—200° in eine neue, schön krystallisirende Base $C^9H^{14}N^2O$ über, welche einsäurig ist und deren Salze schön krystallisiren. (E. v. Meyer[6]).

Amido-, Imido- und Nitrilopropionitril. Die bei der Einwirkung der Blausäure auf Oenantholammoniak von E. Erlenmeyer[7]) er-

1) Berl. Ber. **12**, 140.
2) Berl. Ber. **12**, 678.
3) Bull. soc. chim. **31**, 156; Berl. Ber. **12**, 673.
4) Wien. Anz. 1879, 223.
5) Berl. Ber. **12**, 678.
6) J. pr. Ch. [2] **19**, 484; Berl. Ber. **12**, 2013.
7) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 195.

haltenen Resultate haben Letzteren in Gemeinschaft mit S. C. Passavant zu erneutem Studium [1]) der aus *Blausäure* und *Aldehydammoniak* gewinnbaren Verbindungen veranlasst. Bekanntlich sind aus HCN und $C^2H^4\langle^{OH}_{NH^2}$ Alanin, sowie Hydrocyanaldin, $C^6H^{12}N^4$ und eine Base $C^9H^{15}N^5$ dargestellt worden (A. und H. Strecker [2]). S. C. P. findet nun, dass je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Producte entstehen. Wenn man Aldehydammoniak in 30-procentiger Säure im Verhältniss der Molekulargewichte auflöst und vorsichtig Schwefelsäure (oder HCl) bis zur sauren Reaction zufügt, so scheidet sich unter Erwärmen das ölartige Amidopropionitril (s. u.) aus. Nach mehrtägiger Einwirkung des Oels auf die Lösung beginnt die Bildung des krystallisirten Imidopropionitrils (s. u.), nach 4—5 Wochen beobachtet man andere Krystalle von Hydrocyanaldin, nach noch längerem Stehen eine mit letzterem isomere Substanz, Parahydrocyanaldin. Das zunächst gebildete Amidopropionitril wird Strecker entgangen sein, weil es in überschüssiger HCl löslich ist. Eine Base $C^9H^{15}N^5$ hingegen konnte nach H. Strecker's Vorschrift nicht erhalten werden; derselbe hat vielleicht unreines Imidopropionitril unter Händen gehabt.

Das *α-Amidopropionitril*, $NH^2_CH(CH^3)_CN$, ein auf der Flüssigkeit schwimmendes Oel, geht schon beim Trocknen unter NH^3-Verlust theilweise in das Imidonitril über. Es bildet ein aus der ätherischen Lösung durch HCl-gas krystallinisch fallendes salzsaures Salz und ein Platinsalz: $(C^3H^6N^2\ HCl)^2\ PtCl^4$. (Nadeln). Dieses verwandelt sich beim einstündigem Kochen mit Salzsäure quantitativ in Platinsalmiak und Alanin. Letzteres bildet sich also aus dem Amidopropionitril.

Das *α-Imidopropionitril*, $NH[CH(CH^3)_CN]^2$, (Diaethylidenlactamidsäurenitril) farblose glänzende Nadeln, Schmp. 68°, ziemlich leicht in Aether und Alkohol, weniger in H^2O löslich, ist identisch mit der Substanz $C^6H^9N^3$, welche F. Urech [3]) aus Aldehydammoniak und Cyankalium durch Injiciren concentrirter Salzsäure erhalten hat. — Bildet sich offenbar aus 2 Mol. Amidopropionitril unter Abspaltung von 1 Mol. NH^3. — (Krystallmessung: K. Haushofer.) Salzsaures Salz, $C^6H^9N^3HCl$: weiss, krystallinisch, zersetzt sich mit H^2O und bildet das Imidonitril zurück. — Beim Kochen mit verdünnter HCl am Rückflusskühler, entsteht die α-Imidopro-

---

1) Ann. Ch. **200**, 120.
2) Ann. Ch. Ph. **91**, 349; **130**, 220.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1873, **207**.

pionsäure (vgl. p. 241 unter Amidosäuren). Durch $NaNO^2$ wird die entsprechende *Nitrosoverbindung* $C^6H^8N^4O$ als schwach gelbes Oel gewonnen. *Hydrocyanaldin* oder *Nitrilopropionitril*, $N[CH(CH^3)_CN]^3$. Die Angaben Streckers werden im Wesentlichen bestätigt. Kurze klinorhombische luftbeständige Krystalle, nie Nadeln, schmilzt bei 115°, ist sublimirbar, 100 Theile absoluter Alkohol von 18° lösen 1,27 Theil, 100 Wasser von 20° nur 0,18 Theile (Krystallmessung: K. Haushofer). Beim Kochen mit KOH entstehen Aldehyd(harz) und Ammoniak. — Es bildet sich unstreitig aus dem Amidonitril, resp. diesem und Imidonitril durch NH^3-abspaltung. *Parahydrocyanaldin* $(C^9H^{12}N^4)^n$. Entsteht auch beim Erhitzen eines Gemenges gleich vieler Molecüle von Amido- und Imidopropionitril und Salzsäure, neben Salmiak, von dem es leicht durch Auswaschen befreit wird. Schmilzt bei 230—232°. Bei langsamem Erhitzen sublimirbar. In Aether unlöslich, in 2500 Theilen Alkohol von 18°, schwer in heissem H^2O, leicht in Aceton löslich, daraus in rhombischen Krystallen anschiessend (Messung von K. Haushofer). Beim Erhitzen mit $AgNO^3$ bildet sich langsam AgCN; Kalilauge zersetzt es wie das Hydrocyanaldin.

n-Octylcyanid (E. Eichler[1]) siedet bei 214—216°, hat ein sp. Gewicht von 0,786 bei 16° C., und ist in H^2O unlöslich.

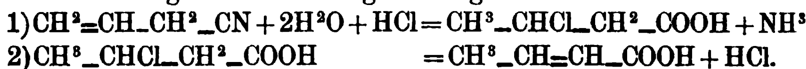
Darstellung von **Cyanessigsäure** und Malonsäure, vgl. letztere. (W. v. Miller[2]), Grimaux und Tscherniak[3]), M. Conrad[4])

Cyanacetylchlorid, $CN_CH^2_COCl$. (E. Mulder[5])).

Cyanallyl. A. Pinner[6]) hat die Einwirkung von Cyankalium auf Chlorallyl und die Verseifung des Cyanallyls zu Crotonsäure näher untersucht und dabei interessante Resultate erhalten. Wird C^3H^5Cl mit KCN in wässeriger Lösung behandelt, so ist selbst nach Monaten die Umwandlung sehr unvollkommen. Arbeitet man dagegen in *alkoholischer* Lösung, so erhält man, wie schon A. Rinne[7]) mitgetheilt hat, ein *Additionsproduct* $C^3H^5CN + C^2H^6O$, welches bei 173—174° siedet und bei der Verseifung feste Crotonsäure liefert. A. P. findet nun, dass beim vierwöchentlichen Stehen des alkoholischen Reactionsgemisches in der Kälte ausser letzterer Substanz noch gebildet werden *Triallylamin*, *β-Propylencyanid* (in grosser Menge) und *Brenzweinsäure* (als Hauptproduct). Es

1) Berl. Ber. **12**, 1888.
2) J. pr. Ch. [2] **19**, 326; Berl. Ber. **12**, 1470.
3) Bull. soc. chim. **31**, 338; Berl. Ber. **12**, 2082.
4) Berl. Ber. **12**, 749.
5) Berl. Ber. **12**, 465.
6) Berl. Ber. **12**, 2053.
7) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 105.

addirt sich mithin HCN an Allylcyanid zu β-Propylencyanid, $CH^3_CH(CN)_CH^2_CN$, welches zum grossen Theil zu Brenzweinsäure und NH^3 verseift wird, und letzteres bildet mit unverändertem C^3H^5Cl das Triallylamin. — Beim *Verseifen des Cyanallyls mit rauchender Salzsäure* durch halbtägiges Stehen in der Kälte scheint *Crotonamid*, $C^4H^5ONH^2$ zu entstehen; erwärmt man aber 1—2 Stunden lang auf 50—60°, so resultirt unter HCl-addition (leicht zersetzliche) *Monochlorbuttersäure*, $CH^3_CHCl_CH^2_CO^2H$, welche beim Austritt von HCl feste Crotonsäure liefert. A. P. hält dadurch für nachgewiesen, dass die *Umwandlung von Cyanallyl zu Crotonsäure nicht mit einer Atom-Umlagerung verbunden ist*, sondern nach folgenden Gleichungen erfolgt:



1) $CH^2{=}CH_CH^2_CN + 2H^2O + HCl = CH^3_CHCl_CH^2_COOH + NH^3$

2) $CH^3_CHCl_CH^2_COOH = CH^3_CH{=}CH_COOH + HCl.$

Beim Verseifen des Cyanallyls mit *Kalilauge* würde als entsprechendes Zwischenproduct β-*Oxybuttersäure* anzunehmen sein, die dann bei der Destillation in Crotonsäure und Wasser zerfalle. Dieselbe liess sich allerdings nicht isoliren, ist aber auch wahrscheinlich unter den obwaltenden Verhältnissee nicht existenzfähig. — Lässt man das Additionsproduct $C^3H^5CN + C^2H^6O$, welches offenbar *Aethoxybutyronitril*, $CH^3_CH(OC^2H^5)_CH^2_CN$ ist, mit stark rauchender Salzsäure über Nacht stehen, so zeigt es sich verwandelt in *Aethoxybutyramid*, $CH^3_CH(OC^2H^5)_CH^2_CO_NH^2$ (Schmp. 71°), bei 1—2stündiger Erwärmung des Gemisches hingegen soll *Aethoxybuttersäure*, $C^6H^{12}O^3$, (flüssig, Sdp. 213—220°) entstehen (Molekulargewicht durch Titriren mit NaOH festgestellt). — Alkoholisches Kali scheint sich gegen Aethoxybutyronitril ganz ähnlich zu verhalten.

Trichloracetylcyanid, $CCl^3_CO_CN$ wurde von V. v. Richter und P. Hofferichter [1]) aus Trichloracetylbromid (nicht chlorid) und KCN dargestellt. Bei 117—119° siedende wasserhelle Flüssigkeit von blausäureähnlichem Geruch zu Thränen reizend. Sp. G. bei 15°: 1,559. Mit Wasser zersetzt es sich, an feuchter Luft gibt es vorübergehend eine krystallinische Masse. Unter gewissen Verhältnissen entsteht ein festes Polymeres, in kaltem H^2O unlöslich, in Alkohol und Aether löslich; rhombische Tafeln, Schmp. 140°. Wird durch HCl zur entsprechenden Ketonsäure (vgl. p. 167) verseift, als Zwischenproduct entsteht ein complicirtes *Amid*, vielleicht $C^9Cl^6O^5H^8N^2$ und eine andere amidartige Substanz vom Schmp. 125°.

1) J. pr. Ch. [2] **20**, 195.

Aethylencyanür, Darstellung (Tscherniak und Névolé[1]).

β-Propylencyanid, $CH^3_CH(CN)_CH^2_CN$. (A. Pinner[2])). Bei 252—254° siedende farblose Flüssigkeit in der Kälte zu prächtigen durchsichtigen bei 12° schmelzenden Krystallen erstarrend. Gibt beim Verseifen Brenzweinsäure. Bildung: vgl. Cyanallyl p. 260.

Nitrile von Oxysäuren. *Aethoxacetonitril* (Tscherniak und Norton[3]).

Aethoxybutyronitril, $CH^3_CH(OC^2H^5)_CH^2_CN$, vgl. Cyanallyl.

Chloroxybuttersäure-Nitril siehe unter Blausäure p. 255.

Oxyadipinsäure-Nitril $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH_C \begin{cases} OH \\ CH^3 \\ CN \end{cases} \\ | \\ COOH \end{array}$ entsteht nach H. König[4]) beim Erwärmen von Methylacetessigäther und Blausäure auf 80°.

Butylcyanate. Die Reaction zwischen *Isobutyljodid* und *Silbercyanat*, mittelst welcher durch nachheriges Destilliren mit KOH von Linnemann Trimethylcarbinolamin, von Hofmann wesentlich Isobutylamin, von Linnemann und B. Brauner 2/3 an ersterem und 1/3 an letzterem Amin erhalten worden waren[5]), ist von B. Brauner[6]) weiter untersucht worden. Wird dieselbe durch Verdünnungsmittel oder *Kühlung gemässigt,* so entsteht in normaler Weise vorwiegend Isobutylcyanat, welches Isobutylamin liefert. Verläuft die Reaction hingegen *heftig*, so entsteht tertiäres Butylcyanat neben Cyansäure (Cyanursäure) und Butylen (sowie einer iso- oder polymeren Substanz). Das *tertiäre Cyanat*, eine farblose, angenehm, dann stechend riechende Flüssigkeit von 0.8676 sp. G. und 85,5° Sdp. (corr.), liefert mit HCl tertiäres Butylamin, mit letzterem oder Wasser tertiären Dibutylharnstoff (Schmp. 242°); es wird durch Triäthylphosphin nicht polymerisirt nnd erstarrt bei — 25° nicht. Beim Erhitzen auf 180° spaltet es sich in C^4H^8 und Cyanursäure. B. B. glaubt die Bildung tertiären Butylderivats auf Atomwanderung, nicht auf intermediäres Entstehen und Wiederzusammentreten von C^4H^8 und CONH zurückführen zu sollen.

Amylcyanat, aus dem Amylurethan und P^2O^5. Ausbeute gering. Bei 134—135° siedendes, leicht bewegliches, stark die Respirationsorgane angreifendes Liquidum, leichter als H^2O und darin unlöslich. Mit Alkohol wird das Urethan regenerirt, durch HCl

1) Berl. Ber. **12,** 285; Arch. Pharm [3], **15,** 159; schon mitgetheilt Jahresb. f. r. Ch. 1878, 255.
2) Berl. Ber. **12,** 2053.
3) Berl. Ber. **12,** 369; schon mitgetheilt Jahresb. f. r. Ch. 1878, 255.
4) Berl. Ber. **12,** 768.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 223.
6) Berl. Ber. **12,** 1874 und 1877.

wird es zersetzt, durch $P(C^2H^5)^3$ polymerisirt. Mit NH^3 und Amylaminen entstehen Amylharnstoffe (s. d.) (E. Custer [1]).

o-Tolylisocyanat, C^7H^7NCO, aus o-Tolylurethan (s. d.) u. P^2O^5, bildet eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von heftigem Geruch und 185—186° Sdp. Wird durch Triäthylphosphin in eine feste Modification übergeführt. Mit Alkohol entsteht wieder das entsprechende Urethan. R. H. C. Nevile und A. Winther [2]).

Seine Untersuchungen über die zwei neuen isomeren **Cyanursäuren** hat J. Herzig [3]) ausführlicher mitgetheilt.

Sulfocyansaure Salze. Verhalten von *Rhodankalium* gegen Alkaloide (O. Hesse [4])). *Technische* Gewinnung von Rhodanverbindungen, siehe Ferrocyanverbindungen.

Sulfocyanammonium und *Chloralhydrat* (Nencki und Schaffer [5]) Doppelverbindung von Rhodanquecksilber und Quecksilberacetat $Hg(CNS)(CO^2CH^3)$ S. Byk [6]). Kleine glänzende in verdünnter Essigsäure lösliche Blättchen.

Sulfocyansäureäther. Einwirkung von PCl^5 auf Sulfocyansäureäther: A. W. Hofmann [7]).

Sulfocyanpropionsäureäthyläther. Aus Sulfocyankalium und α-Monochlorpropionsäureäther bei 160°. Analog: — Amyläther. Die Aether liessen sich nicht in die freie Sulfocyanpropionsäure überführen (B. Freytag [8])).

Sulfocyanammonium und *Monochloraceton* reagiren in alkoholischer Lösung auf einander unter Bildung »des Sulfocyanats einer Base $C^4H^6N^2S$«, welches schön krystallisirt und bei 114° schmilzt. Dasselbe bildet sich nach der Gleichung: $C^3H^5OCl + 2NH^4SCN = H^2O + NH^4Cl + C^4H^6N^2S\ HSCN$ [9]) (F. H. Norton und J. Tscherniak) [10]). Offenbar liegt hier *Imidosulfocyanaceton*, $CH^3_C(NH)_CH^2_SCN$ vor.

Aethylenchlorsulfocyanid, $\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2(SCN) \end{matrix}$, J. W. James [11]). Aus Aethylenchlorbromid (aus $C^2H^4Br^2$ und $SbCl^5$) bei kurzem Kochen mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung. Es resultirt nach dem

1) Berl. Ber. **12**, 1328.
2) Berl. Ber. **12**, 2324.
3) Berl. Ber. **12**, 170; Wien. Ber. **78**, II, 399; bereits mitgetheilt Jahresb. f. r. Ch. 1878, 257.
4) Berl. Ber. **12**, 272; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 487.
5) Berl. Ber. **12**, 273; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 256.
6) J. pr. Ch. [2] **20**, 328.
7) Berl. Ber. **12**, 1126.
8) J. pr. Ch. [2] **20**, 381.
9) Die Abhandlung gibt eine andere irrthümliche Gleichung.
10) Compt. rend. **88**, 424; Berl. Ber. **12**, 1020.
11) J. pr. Ch. [2] **20**, 351; Berl. Ber. **12**, 1369.

Entfernen des Alkohols ein unangenehm riechendes schweres Oel, welches auf 150° erhitzt und durch Ausfrieren von Aethylensulfocyanid befreit wird. Bei 202—203° siedendes, stark lichtbrechendes senfölartig riechendes Liquidum, schwerer als H^2O und darin unlöslich. Bei 210° Zersetzung. Wird durch rothe rauchende NO^3H in Chloräthylsulfonsäure, $CH^2Cl_CH^2SO^3H$, übergeführt, deren Agsalz mit NH^3 Taurin erzeugt.

Senföle der Fettreihe. Tertiäres *Butylsenföl*, vgl. Trimethylcarbinolamin.

Tertiäres *Amylsenföl* (Rudneff [1]). Siedet bei 166°, wird bei — 10° nicht fest, riecht angenehm.

Angelylsenföl, C^5H^9NCS, aus Amylenbromid + NH^3, Destilliren des durch KOH erhaltenen Basengemenges und Behandeln der unter 120° siedenden Fraction (Angelylamin) mit CS^2. Bei 190° siedende, wenig riechende Flüssigkeit, giebt mit conc. NH^3 Angelylsulfoharnstoff (Schmp. 103°). A. W. Hofmann [2])).

Phenylsenföl vgl. auch unter Thiodicyandiamidin. Einwirkung von SO^3: Giuseppe Magatti [3]). Phenylsenföl und *Benzoësäure* liefern bei längerem Erhitzen über 200° nicht mehr Dibenzanilid (s. d.), sondern eine andere basische Substanz. (Higgin [4])).

Durch Einwirkung von *Phosphorpentachlorid* auf Phenylsenföl haben Sell und Zieroldt bekanntlich das Isocyanphenylchlorid $C^6H^5NCCl^2$ erhalten [5]). A. W. Hofmann [6]) theilt jetzt mit, dass er im Rohproduct der Reaction ausserdem »*Chlorphenylsenföl*«, C^7H^4ClNS, theils als solches, theils in Form einer gut krystallisirenden HCl-verbindung aufgefunden hat. Letztere zersetzt sich schon mit Wasser unter Abscheidung des chlorirten Senföls. Dasselbe ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch, siedet bei 248°. Leicht in Alkohol, nicht in H^2O löslich. Vereinigt sich mit HCl in alkoholischer Lösung zu einer weissen, mit der obigen wohl identischen Masse. — Die Substanz zeigt nicht mehr die Eigenschaften (Geruch, Harnstoff- und Urethanbildung) eines Senföls, während das von Losanitsch [7]) aus Chloranilin erhaltene Chlorphenylsenföl völlig Senfölcharacter besitzt. Wasser oder verdünnte Säuren bilden unter HCl-austritt eine Verbindung $C^7H^5NSO = C^7H^4(OH)NS$, *Oxyphenylsenföl*, schön ausge-

1) Berl. Ber. **12**, 1023.
2) Berl. Ber. **12**, 990; Berl. Monatsber. 1879, 389; vgl. Berl. Ber. **7**, 514.
3) Gaz. ch. it **9**, 27; bereits mitgeth. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 257.
4) Berl. Ber. **12**, 679.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 299.
6) Berl. Ber. **12**, 1126; Berl. Monatsb. 1879, 642.
7) Berl. Ber. **5**, 156.

bildete Krystalle vom Schmp. 136°, in H^2O unlöslich, in heissem Alkohol und Aether löslich, welche Phenol-Character besitzen und von dem bekannten Oxyphenylsenföl [1]) verschieden sind. — Alkoholisches NH^3 erzeugt aus dem chlorirten Senföl bei 150—160° NH^4Cl und *Amidophenylsenföl,* $C^7H^4(NH^2)NS$, ziemlich gut ausgebildete Krystalle von schwach basischen Eigenschaften. Entsprechend entsteht mit Anilin: *Anilidosenföl,* $C^7H^4(NHC^6H^5)NS$, lange weisse, bei 157° schmelzende Nadeln, schwache Base. Scheint auch aus Diphenylsulfoharnstoff und PCl^5 zu entstehen.

o-Tolylsenföl gibt nach G. Lachmann [2]) mit Chlor in $CHCl^3$-lösung ein Dichlorid, $C^6H^4\langle{CH^3 \atop NCCl^2}$, welches bei 218° siedet, in H^2O unlöslich ist und sich mit Alkohol, Eisessig und Kalilauge heftig zersetzt. Alkoholisches KOH liefert o-Tolylurethan und o-Ditolylharnstoff (s. d.).

Senfölessigsäure, vgl. Diphenylsulfhydantoïn.

CYANAMIDE; MELAMIN; GUANIDINE.

Cyanamid und Methylamin, resp. *Dimethylamin,* vgl. Methyl- und Dimethylguanidin. Cyanamid addirt sich an salzsaures *Hydroxylamin* in alkoholischer Lösung; es wird jedoch kein salzsaures Oxyguanidin, sondern nur ein leicht zersetzliches Platinsalz desselben, $(CN^3H^5O\ HCl)^2\ PtCl^4$ gewonnen. Durch Salicylsäure in alkoholischer Lösung geht Cyanamid in Harnstoff über, während die Säure sich ätherificirt; auch auf Milchsäure, Phenol und Thiacetsäure wirkt es ein. (G. Praetorius-Seidler [3]).

Phenylcyanamid stellen B. Rathke [4]) und C. Feuerlein [5]) aus Monophenylthioharnstoff durch Entschweflung mittelst PbO in wässerig-*alkalischer* Lösung dar. Es bildet eine zähe, syrupartige Masse; die seither für Phenylcyanamid gehaltenen Krystallblättchen sind das Hydrat dieser Substanz, und besitzen die Formel $(CN^2HC^6H^5)^2+3H^2O$. Platin- und Silberverbindungen existiren.

Salze der **Cyamidokohlensäure.** (G. Meyer [6])).

Phenylcarbodiimidosulfoessigsäure vgl. Diphenylsulfhydantoin.

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 252; Berl. Ber. **11**, 2262.
2) Berl. Ber. **12**, 1349.
3) J. pr. Ch. [2] **19**, 399; Berl. Ber. **12**, 1472.
4) Berl. Ber. **12**, 773.
5) Berl. Ber. **12**, 1602.
6) Berl. Ber. **12**, 272; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 258.

Dicyandiamid: Bildung aus Sulfhydantoïn (siehe letzteres); aus Chlorbenzylthioharnstoff, siehe Imidothioaether p. 252.

Melamin und *Ammelin,* vgl. Rhodanguanidin.

Cyanmelamidin, vgl. daselbst.

Guanidin. *Guanidin* aus Thioharnstoff und weissem Präcipitat (Tatarinoff[1])). Zur *Darstellung von Guanidinsalzen* empfiehlt L. Jousselin[2]), zunächst durch Einrühren des trockenen Guanidinsulfocyanats in reine concentrirte, mit $^1/_{10}$ Wasser verdünnte Salpetersäure und Absaugen des breiigen Gemenges das Nitrat darzustellen; letzteres ist auch noch aus der Mutterlauge nach dem Verdünnen, Aufkochen, Abfiltriren der Persulfocyansäure und Behandeln mit Thierkohle darstellbar. In analoger Weise gewinnt man das Sulfat, daraus mit $BaCO^3$ das Carbonat, aus welchem man die freie Base mittelst titrirter Lösungen von H^2SO^4 und $Ba(OH)^2$ darstellt. — Durch Anreiben des Nitrats mit conc. H^2SO^4 und Absaugen auf poröser Unterlage, sowie Umkrystallisiren aus H^2O kann man das vom Verfasser früher[3]) beschriebene *Nitrosoguanidin* vortheilhaft darstellen. — Ueber *letzteres* handelt auch eine andere Mittheilung von J.[4]), in welcher seine Darstellung aus dem Guanidinnitrat mittelst N^2O^3, Salze desselben etc. beschrieben werden. Daraus ist hervorzuheben, dass die wässerige Lösung mit wenig sehr verdünnter Kalilauge und einem Tropfen Ferrosulfat[5]) eine prächtige, nach einiger Zeit, sofort durch Säuren, verschwindende *purpurne* Färbung gibt, und dass Reductionsmittel eine amorphe schwefelgelbe sehr unbeständige Substanz, vielleicht CH^3N^3O unter NH^3-abspaltung erzeugen.

Doppelverbindung von $HgCl^2$ und *salzsaurem Guanidin:* S. Byk[6]). Weisse Blättchen aus H^2O krystallisirbar. Verhalten des Guanidins gegen NaOCl oder NaOBr: vgl. carbaminsaures NH^3.

Rhodanguanidin, CN^3H^5 CNSH, wurde von S. Byk[7]) mit entschwefelnden Mitteln behandelt. Es gelingt nicht, durch HgO oder PbO eine Verbindung »Cyanguanidin«, $CN^3H^4(CN)$ zu erhalten. Gelbes HgO gibt mit wässriger Lösung von Rhodanguanidin (unter Entweichen von NH^3 und CO^2), eine schwärzliche unlösliche Verbindung,

1) »Ueber Methylguanidine verschied. Ursprungs«, München 1879, Rieger. Seite 19, Anm.
2) Compt. rend. 88, 1086; Berl. Ber. **12**, 2078.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 260.
4) Compt. rend. 88, 814; Berl. Ber. **12**, 1707.
5) Nicht Ferrisulfat, wie in den Berl. Berichten angegeben ist.
6) J. pr. Ch. [2] **20**, 328.
7) J. pr. Ch. [2] **19**, 174; **20**, 328; Berl. Ber. **12**, 1013, 2180.

welche durch Essigsäure in Rhodanguanidin und ein Doppelsalz von essigsaurem und rhodanwasserstoffsaurem Hg, durch HCl in ein Doppelsalz CN^3H^5 $HCl+2HgCl^2$, durch H^2S in $(CN^3H^5)CNSH$, HgS und CNSH übergeführt wird. — Schmelzendes Rhodanguanidin wird jedoch von metallischem Blei entschwefelt, es bilden sich NH^3, HCN, $Pb(CNS)^2$ und eine Verbindung, welche nach der Formel $C^7H^{15}N^{13}O$ zusammengesetzt sein soll [1]), (Ausbeute 5—6%). Diese als *Cyanmelamidin* bezeichnete Substanz löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether; die heisse, wässrige Lösung erstarrt zunächst zu einer gallertartigen durchscheinenden Masse. Bei 250° Zersetzung. Durch Oxydation mit $KMnO^4$ bildet sich *Melamin;* mit HCl und H^2SO^4 Salze des letzteren, mit HNO^3 das Nitrat des *Ammelins.* $AgNO^3$ gibt Ammelin-Silberoxyd und Ammelinnitrat.

Methylguanidin [2]) wurde aus Cyanamid und salzsaurem Methylamin (in alkoholischer Lösung — sie vereinigen sich übrigens nur schwierig —) gewonnen. HCl-salz: krystallinische zerfliessliche Masse. Platinsalz, $(C^2H^7N^3\ HCl)^2\ PtCl^4$: in 7,6 Theilen H^2O von 16—17°, auch in warmem Alkohol löslich. Monokline Tafeln (gemessen von Haushofer: identisch mit v. Kobell's Messungen). Golddoppelsalz: in Alkohol schwer löslich. Nadeln des rhombischen Systems (Messung von H.); leicht zersetzlich, in Aether löslich.

Identisch hiermit ist das *Methyluramin,* welches von Dessaignes und von Neubauer [3]) durch Oxydation von Kreatin erhalten worden ist, wie dies die Vergleiche ergeben.

Dimethylguanidin bildet sich durch mehrstündiges Erhitzen eines Gemisches von Cyanamid und salzsaurem Dimethylamin in alkoholischer Lösung auf 105—110°. Vorläufig wurde das wenig lösliche Platinsalz $(C^3H^9N^3\ HCl)^2\ PtCl^4$ dargestellt. (P. Tatarinoff [4]), E. Erlenmeyer [5]))

Monophenylguanidin (C. Feuerlein [6]))

Diphenylguanidin erhält man am besten durch Lösen des Diphenylthioharnstoffs in überschüssiger starker Kalilauge, Zusatz eines gleichen Volums starken NH^3, Eintragen von 1½ Mol. mit Wasser fein zerriebener Bleiglätte und Digeriren im Wasserbad,

1) In seiner ersten Mittheilung hatte Verf. die Formel $C^6H^{11}N^9O$ gegeben.

2) Vgl. Tawildarow, Berl. Ber. **5**, 477; Baumann, Berl. Ber. **6**, 1372.

3) Literaturangaben, vgl. Abhandlung.

4) Compt. rend. **89**, 608; Berl. Ber. **12**, 2270.

5) Berl. Ber. **12**, 1984.

6) Berl. Ber. **12**, 1602.

bis die Flüssigkeit schwefelfrei ist. Man dampft dann ein, löst in HCl, fällt mit NaOH, krystallisirt aus Alkohol um. B. Rathke [1]) Siehe auch unter Thiodicyandiamidin. *Dichlordiphenylguanidin*, $C(NH)(NH_C^6H^4Cl)^2$, aus dem entsprechenden Thioharnstoff durch NH^3 und PbO erhalten, bildet weisse bei 140—141° schmelzende Nadeln (S. M. Losanitsch [2])).

Das früher für Triphenylguanidin gehaltene **Carbotriphenyltriamin** ist als Amidobenzenyldiphenylamidin, $NH^2_C^6H^4_C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NC^6H^5}{-NHC^6H^5}$ erkannt worden. Näheres bei diesem, p. 237. — Triphenylguanidin, vgl. auch Thiodicyandiamidin.

Di-o-tolylguanidin, $C(NH)(NHC^7H^7)^2$. Fr. Berger [3]). Aus Di-o-tolylthioharnstoff, NH^3 und $Pb(C^2H^3O^2)^2$ in alkoholischer Lösung. Weisse bei 179° schmelzende Krystalle; einsäurig; Salze krystallisiren schön. — Vereinigt sich, analog dem Phenylguanidin, mit Cyangas in aetherischer Lösung zu *Dicyandi-o-tolyloxalylguanidin*. $C^{17}H^{17}N^5 = C(NH)(NHC^7H^7)^2 + C^2N^2$. In heissem Alkohol und Benzol leicht löslich, ohne beim Erkalten auszufallen; Schmp. nach Bräunung 173½—174½°. Verseift sich mit verd. HCl zu *Di-o-tolyloxalylguanidin*, $C^{17}H^{15}N^3O^2 = NH{=}C\genfrac{}{}{0pt}{}{-NC^7H^7_CO}{-NC^7H^7_CO}$ lange weisse verfilzte Nadeln, bei 206—207½° schmelzend. Gute Ausbeute. Kochen mit concentrirter Salzsäure in alkoholischer Lösung gibt *Di-o-tolylparabansäure*. $C^{17}H^{14}N^2O^3 = CO\genfrac{}{}{0pt}{}{-NC^7H^7_CO}{-NC^7H^7_CO}$, welche nicht in H^2O, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich ist und weisse bei 202½—203½° schmelzende Nadeln bildet. Dabei entstehen auch $C^2O^4H^2$ und $C^7H^7NH^2$.

Tri-o-tolylguanidin, welches bei 130—131°, (nicht 100°) schmilzt, liefert eine entsprechende Cyanverbindung $C^{24}H^{23}N^5$ (Schmp. 141°, gelbe Nadeln), die sich wieder mit HCl zu einem *Oxalylguanidin* $C^{24}H^{21}N^3O^2$ (gelbe rhombische Blättchen, Schmp. 179°) und zu *Di-o-tolylparabansäure* (s. o.) umsetzen.

Biguanid [4]), $C^2H^7N^5$. Ueber Darsellung und Eigenschaften desselben macht B. Rathke [5]) jetzt ausführlichere Mittheilungen. Es entsteht im Prinzip durch Vereinigung gleicher Moleküle Cyanamid und Guanidin und wird am besten aus einem Gemisch von Thio-

1) Berl. Ber. **12**, 772.
2) Bull. soc. chim. **32**, 170; Berl. Ber. **12**, 2378.
3) Berl. Ber. **12**, 1854.
4) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 262.
5) Berl. Ber. **12**, 776.

harnstoff und Rhodanguanidin durch PCl^5 oder Br erhalten, welche gewissermassen aus ersterem H^2S abspalten. Die sehr löslichen Salze des Biguanids sammeln sich bei der Verarbeitung in den letzten Laugen; und es krystallisiren nach Zusatz von NH^3 und $CuSO^4$ und Filtriren rosenrothe feine Nadeln eines *Kupfersalzes* $(C^2N^5H^6)^2Cu\ H^2SO^4 + aq.$ aus. Ausbeute ist sehr gering: auf 24 gr. Guanidinsalz werden etwa 0,35 — 0,7 gr. dieses Salzes gebildet. Durch Lösen in H^2SO^4 und Fällen des Cu mit H^2S erhält man *schwefelsaures* Biguanid, rhombische leicht lösliche Krystalle: $C^2N^5H^7\ H^2SO^4 + H^2O$. Das *Nitrat* und besonders das *salzsaure* Salz krystallisiren in Nadeln, letzteres gibt ein Platinsalz $C^2N^5H^7\ 2HCl + PtCl^4 + 2H^2O$, in H^2O leicht löslich, schön krystallisirend. Die *freie Base* bildet eine häutige Masse. Sie und sämmtliche Salze können für 1 H ein Aequivalent Cu aufnehmen, wodurch die Base einsäurig wird. Es entstehen so durch NH^3 nicht zerlegbare Salze, welche alle in kaltem H^2O so gut wie unlöslich sind. — Das *Biguanidkupfer* bildet ziegelrothe schimmernde quadratische Blättchen, die sich in heissem Wasser mit tief amaranthrother Farbe lösen und die Zusammensetzung $C^2N^5H^6Cu + H^2O$ besitzen.

Biguanid ist von R. Herth [1]) synthetisch dargestellt worden. Ammoniakalische $CuSO^4$-lösung gibt mit Dicyandiamid ein Derivat des Biguanids: $C^4H^{14}N^{10} + CuSO^4 + 3H^2O$ [2]) (Schöne carminrothe Nadeln); daraus erhält man durch H^2SO^4 das Biguanidsulfat. — *Kupferbiguanid*, $C^4H^{12}CuN^{10}$ (siehe oben) wird erhalten durch Erhitzen des Dicyandiamids mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung. Daraus liessen sich durch H^2S in Gegenwart der betreffenden Säuren *Salze* des Biguanids darstellen, denen R. H. folgende Formeln gibt: $C^4H^{14}N^{10}\ 2HCl$; $C^4H^{14}N^{10}\ H^2SO^4 + aq.$; $C^4H^{14}N^{10}\ 2HCl, PtCl^4 + 2aq.$ [3])

Zur Constitution des **Kreatins** und der verwandten Verbindungen: P. Tatarinoff [4]).

Die in den (Tauben-)Muskeln enthaltene Menge von *Kreatin* (+ Kreatinin) wird nach B. Demant [5]) durch längeres Hungern fast verdreifacht, und es tritt reichlich das sonst fehlende Hypo-

---

1) Wien. Anz. 1879, 294.

2) Man vergleiche Rathke's Formel $(C^2H^6N^5)Cu\ H^2SO^4 + 1H^2O$.

3) Die Base $C^2H^7N^5$, Biguanid, wäre hiernach *einsäurig*, während die Analysen Rathke's (siehe oben) sie als *zweisäurig* erscheinen lassen und offenbar mit denen Herths übereinstimmen.

4) »Ueber Methylguanidine etc.«, München 1879, Rieger.

5) Z. phys. Ch. **3**, 381; Berl. Ber. **12**, 2251.

xanthin (+Xanthin) auf; die Menge der Milchsäure wird dabei nicht bedeutend geringer, so dass sie wohl ein Zersetzungsproduct des Eiweisses ist; auch Harnstoff (und substituirte Harnstoffe?) lassen sich noch nachweisen.

CARBAMINSÄUREN; HARNSTOFFE; THIOHARNSTOFFE.

Im Anschluss an frühere Arbeiten [1]) findet H. J. H. Fenton [2]), dass **carbaminsaures Ammoniak** leicht durch *unterchlorig- oder unterbromigsaure Salze* mit Stickstoffentwicklung zersetzt wird. NaClO liefert die Hälfte, NaBrO die gesammte Stickstoffmenge als Gas. Der bei der Einwirkung von NaClO erhaltene Rückstand enthält Stickstoff als carbaminsaures Natrium, und verhält sich analog dem durch Reaction von NaClO auf Harnstoff resultirenden **Biuret**, liefert ein Drittel seines Stickstoffgehaltes mit unterchlorigsaurem, zwei Drittel mit unterbromigsaurem Salz. **Guanidin** gibt mit jedem der genannten Reagentien zwei Drittel seines Stickstoffs als Gas.

Amylurethane. *Amylurethan.* Amylcarbaminsäureaethylaether $CO\begin{cases}NH_C^5H^{11}\\O_C^2H^5\end{cases}$, aus Amylamin (des Gährungsalk.) und $ClCO^2C^2H^5$. Bei 218° unzersetzt siedende dicke Flüssigkeit, bitter schmeckend, fast unlöslich in H^2O, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sp. Gewicht 0,93.

Diamylurethan, Diamylcarbaminsäureaethylaether, $CO\begin{cases}N(C^5H^{11})^2\\OC^2H^5\end{cases}$. Oelige, bei —20° nicht erstarrende Verbindung vom Sdp. 246—247°, leichter als H^2O. Wird weder von Chlorwasserstoff noch von Natronlauge angegriffen. (?) (E. Custer [3]).

Carbaminsulfoessigsäure und **Rhodaninsäure**, vgl. Diphenylsulfhydantoin.

Phenyl- und Tolylurethane. *o-Nitrophenylurethan,* $CO\begin{cases}NH_C^6H^4_NO^2\\O_C^2H^5\end{cases}$, aus o-Nitroanilin und $ClCOOC^2H^5$, bildet klare schwefelgelbe lange Prismen. Schmp. 58°. Gibt durch Reduction mit Sn und HCl: salzsaures *o-Amidophenylurethan*, farblose grosse leicht lösliche Tafeln; die freie Base, $CO\begin{cases}NH_C^6H^4_NH^2\\O_C^2H^5\end{cases}$,

1) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 266.
2) Ch. Soc. J. Jan. 1879, 12.
3) Berl. Ber. 12, 1328.

bildet lange farblose asbestartige Nadeln, schmilzt bei 86°. Liefert bei stärkerem Erhitzen o-Phenylenharnstoff, nicht o-Amidophenylcyanat. Das salzsaure Salz gibt mit KNO^2 in wässriger Lösung feine bei 73° schmelzende Nädelchen von $C^6H^4N^8CO^2C^2H^5$. (Ch. Rudolph[1]).

o-Tolylurethan ist nicht, wie Merz angegeben, flüssig, sondern schön krystallisirt und schmilzt bei 46°. (G. Lachmann[2]). Aus o-Toluidin und $ClCO^2C^2H^5$ oder KOH und o-Tolylsenföl (vgl. dies). Wird auch von J. Cosack[3]) und von R. H. C. Nevile und A. Winther[4]) beschrieben, welche den Schmp. zu 46°, resp. 45—46° angeben.

Carbaminsäurechloride. *Dimethylcarbaminsäurechlorid*, Dimethylharnstoffchlorid, $CO\langle^{N(CH^3)^2}_{Cl}$, bildet sich aus Dimethylamin und Chlorkohlenoxyd bei abwechselndem Einleiten in Benzol (Abdestilliren des letzteren, Waschen mit Eiswasser, Trocknen und Rectificiren). Wasserklare eigenthümlich riechende bei 165° unzersetzt siedende Flüssigkeit, durch H^2O allmählig sich zersetzend. Anilin wirkt ein und erzeugt Phenyldimethylharnstoff; Dimethylamin: Tetramethylharnstoff. (W. Michler und C. Escherich[5]).

Methylphenylcarbaminsäurechlorid, (»Methylphenylharnstoffchlorid«), $CO\langle^{N(C^6H^5CH^3)}_{Cl}$. Rhombische Tafeln, bei 88° schmelzend, gegen 280° unzersetzt destillirend, unlöslich in H^2O, leicht löslich in Alkohol und Aether. (W. Michler und R. Zimmermann[6]). Gibt mit NH^3: Diphenyldimethylharnstoff.

Harnstoff. Neues Harnstoff*ferment*, Bacillus ureae: P. Miquel[7]). Quantitative Bestimmung des Harnstoffs durch unterbromigsaures Natron: C. Méhu[8]). Bei Gegenwart von Zucker (z. B. im Harn der Diabetiker) wird durch NaBrO aller Stickstoff entbunden, während sonst 8% desselben zurückgehalten werden. C. M. empfiehlt daher Rohrzuckerzusatz zu der zu untersuchenden Harnstofflösung. Man vergleiche hierzu die entgegenstehenden Angaben von G. Esbach[9]), und die Antwort von Méhu[10]).

1) Berl. Ber. **12**, 1295.
2) Berl. Ber. **12**, 1349.
3) Berl. Ber. **12**, 1449.
4) Berl. Ber. **12**, 2324.
5) Berl. Ber. **12**, 1162.
6) Berl. Ber. **12**, 1165.
7) Bull. soc. chim. **31**, 391, **32**, 126; Berl. Ber. **12**, 2090.
8) Compt. rend. **89**, 175; Berl. Ber. **12**, 2159.
9) Compt. rend. **89**, 417, 547, 616.
10) Compt. rend **89**, 486.

Schon vor 2 Jahren hat G. Hüfner[1]) gezeigt, dass bei der *Bestimmung von Harnstoff* mittelst NaBrO stets ein Minus an Stickstoff gefunden wird. Er arbeitet daher mit sehr verdünnter, höchstens einprocentiger Harnstofflösung und bestimmt sorgfältig den mittleren Fehler der Einzelbestimmung, welcher nach ihm übrigens dann im ungünstigsten Fall nicht einmal ein Procent der ganzen Menge ausmacht.

Bei der *Einwirkung des Phosgens auf Ammoniak* resultirt, nach Regnault[2]) ein Gemenge von Chlorammonium und einem dem Harnstoff analog zusammengesetzten Körper. H. J. H. Fenton[3]) hat letzteren auf sein Verhalten gegen unterbromig- und unterchlorigsaures Natrium untersucht und gefunden, dass er sich genau wie Harnstoff verhält, und daher wahrscheinlich mit gewöhnlichem Harnstoffe identisch ist. Uebrigens hat bereits Natanson 1856[4]) die obige Bildungsweise von Harnstoff mitgetheilt.

Die *Platinchlorid*verbindung des salzsauren Harnstoffs hat W. Heintz[5]) durch Abdunsten der gemischten concentrirten Lösungen von H. und Chloroplatinsäure im Vacuum in Gestalt gelber rhombischer Prismen oder Tafeln erhalten. In sehr feuchter Luft zerfliesslich, in sehr trockener verwitternd. Höchst löslich in H^2O und Alkohol. Formel: $(CH^4N^2O\ HCl)^2\ PtCl^4 + 2H^2O$. Bildet beim Erhitzen zunächst Platinsalmiak-Pseudomorphosen. Schon bei 100—105° langsame Zersetzung. Durch Vermischung von *Harnstoff* und *Palladiumchlorür* entsteht ein krystallinischer bräunlichgelber Niederschlag von Harnstoffpalladiumchlorür, $PdCl^2 + 2CN^2H^4O$. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich dem Platinsalmiak, aber überschüssiges $PdCl^2$ oder HCl lösen es. Unlöslich in Harnstoff, daher zu Palladiumbestimmungen verwendbar. Erhitzen mit viel H^2O liefert Ammoniumpalladiumchlorür und Palladosamine; überschüssiges $PdCl^2$ führt beim Erhitzen zur Bildung von Biuret (Zwischenproduct wohl CNOH). Vgl. auch Glycocoll (pag. 239). E. Drechsel[6]).

Hydrazinderivate des Harnstoffs sind unter Aethyl- und Diaethylhydrazin besprochen.

Tetramethylharnstoff, $CO[N(CH^3)^2]^2$. Aus Dimethylcarbaminsäurechlorid und Dimethylamin in Benzollösung. Wasserklare bei 185—177° siedende Flüssigkeit. (W. Michler und C. Escherich[7])).

---

1) Z. phys. Chem. **1**, 350.
2) Ann. chim. phys. **69**.
3) Ch. Soc. J. Dec. 1879, 793.
4) Ann. Ch. Ph. **98**, 287. Vgl. Kekulé's Lehrbuch I, pag. 694.
5) Ann. Ch. **198**, 91.
6) J. pr. Ch. **20**, 469; Berl. Ber. **12**, 2387.
7) Berl. Ber. **12**, 1162.

Tertiärer **Dibutylharnstoff**, vgl. Butylcyanat.

Amylharnstoffe. *Monamylharnstoff* (E. Custer [1])). Schmilzt bei 89—91°. In H^2O wie sein Nitrat (Prismen) schwer löslich. — *Diamylharnstoff.* Weisse Nadeln, bei 37—39° schmelzend, bei 270° siedend. In kaltem H^2O unlöslich. Nitrat krystallisirt.

Triamylharnstoff. Neutrale farblose zähe Flüssigkeit, Sdp. 260°.

Tetraamylharnstoff, bei 240—241° siedend.

Cyanacetylharnstoff: E. Mulder [2]).

Phenylharnstoffe. *Carbanilid* aus Diphenylthioharnstoff, siehe diesen; aus Glyoxylsäure und Anilin: vgl. Anilglyoxylsäure. Harnstoff und Dimethyl-p-phenylendiamin liefern beim dreistündigen Erhitzen auf 150° unter NH^3-abspaltung *Dimethyl-p-phenylendiamindiharnstoff*, $CO[NH_C^6H^4_N(CH^3)^2]^2$, welcher aus Aceton in langen feinen Nadeln anschiesst. In H^2O unlöslich, schmilzt unter Bräunung und Gasentwickelung bei 262°. Leicht löslich in Säuren, zweisäurige Base; Sulfat in kaltem H^2O ziemlich schwer, Chlorhydrat sehr leicht löslich. — Ein entsprechender *Mono-Harnstoff* entsteht aus cyansaurem Kali und schwefelsaurem Dimethyl-p-phenylendiamin. Sehr lange weisse Nadeln, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösl., schmelzen bei 179°. Das schwefelsaure und salzsaure Salz sind in H^2O leicht löslich; Platinsalz: Blättchen. (F. Binder [3]).

Phenyldimethylharnstoff, $CO\langle{}^{N(CH^3)^2}_{NHC^6H^5}$ W. Michler und C. Escherich [4])). Beim Zusammenbringen von Dimethylcarbaminsäurechlorid und Anilin in verdünnter Benzollösung. Weisse Krystalle, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Bei Anwendung concentrirterer Lösung entsteht Carbanilid.

Diphenyldimethylharnstoff entsteht aus Ammoniak und Methylphenylcarbaminsäurechlorid (wohl unter Zersetzung primär gebildeten unsymm. Methylphenylharnstoffs durch NH^3 unter Bildung von Methylanilin). Schmp. 120—121°, destill. unzers. bei 350°. Monoklin. Auch direkt aus Methylanilin und Methylphenylcarbaminsäurechlorid. (W. Michler und R. Zimmerman [5])).

Nitrosoäthylphenylharnstoff: (E. Fischer [6])).

Tetraphenylharnstoff, Darstellung: Dieselben [7]).

---

1) Berl. Ber. **12**, 1328.
2) Berl. Ber. **12**, 466; schon besprochen Jahresb. f. r. Ch. 1878, 266.
3) Berl. Ber. **12**, 535.
4) Berl. Ber. **12**, 1162.
5) Berl. Ber. **12**, 1165.
6) Ann. Ch. **199**, 286.
7) Berl. Ber. **12**, 1166.

o-Phenylenharnstoff (vgl. o-Nitrophenylurethan, pag. 270) $CO\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C^6H^4$. Kleine bei 305° schmelzende Blättchen, in verdünnten Säuren unlöslich.

Tolylharnstoffe. *Di-o-tolylharnstoff:* seideglänzende Nadeln, Schmp. 250°. Aus o-Tolylsenföl (vgl. dies): G. Lachmann [1]). Aus o-Tolylisocyanat (s. d.) und P^2O^5, ferner aus Harnstoff und o-Toluidin: R. H. C. Neville und A. Winther [2]). Letztere geben den Schmp. zu 243° an. Di-o-tolylharnstoff, $CO(NHC^7H^7)^2$ ist auch von Fr. Berger [3]) aus Cyanamid und salzsaurem o-Toluidin dargestellt worden und schmilzt nach Genanntem bei 252°.

m-Tolylharnstoff, Blättchen, Schmp. 142°.

Di-m-tolylharnstoff, seideglänzende Nadeln, Schmp. 217°. Aus m-Toluidin und $ClCO^2C^2H^5$. (J. Cosack [4]))

p-Tolylharnstoff schmilzt bei 172° (Sell: 158°).

Naphtylharnstoffe (S. Pagliani [5]). Beim Erhitzen von Naphtylamin und Harnstoff auf 120° entsteht symmetrischer *Dinaphtylharnstoff*, Schmp. 270° unter Zersetzung; identisch mit dem von Delbos und von Zinin durch trockene Destillation des sauren Naphtylaminoxalats dargestellten. Aus salzsaurem Naphtylamin und Harnstoff entsteht bei 150—160° neben jenem viel *Mononaphtylharnstoff*, glänzende Nadeln und Blätter anscheinend identisch mit dem von H. Schiff dargestellten. Bei längerem Erwärmen der wässrigen Lösung, rascher bei Gegenwart von Salzsäure entstehen unter Zersetzung gefärbte Substanzen. Zersetzt sich bei 250°, ohne vorher zu schmelzen.

Biuret entsteht aus Harnstoff, cyansaurem Kali und Essigsäure, ferner aus Harnstoff und Palladiumchlorür (vgl. Harnstoff p. 271). Vgl. ferner bei carbaminsaurem Ammon. E. Drechsel [6]).

Thioharnstoff und Haloidalkyle, vgl. bei Thiamiden.

Thioharnstoff und Monochlorpropionsäureäther, vgl. Hydantoïn.

Hydrazinderivate des Thioharnstoffs, vgl. Hydrazine.

Entschweflung von Thioharnstoff durch weissen Präcipitat: Tatarinoff [7]).

Dibutylthioharnstoff, vgl. Trimethylcarbinolamin.

Angelylthioharnstoff siehe Angelylsenföl.

---

1) Berl. Ber. **12**, 1349.
2) Berl. Ber. **12**, 2324.
3) Berl. Ber. **12**, 1859.
4) Berl. Ber. **12**, 1449.
5) Berl. Ber. **12**, 385; Gaz. ch. it. **9**, 28.
6) J. pr. Ch. [2] **20**, 469.
7) »Ueber Methylguanidine verschiedenen Ursprungs«, München 1879, Rieger, pag. 19, Anm.

Phenylthioharnstoffe. *Mono-* und *Diphenylthioharnstoff* lösen sich — wie auch Phenylxanthogenamid — in wässriger Kali- oder Natronlauge auf (ihrer Thiamidnatur entsprechend). Darauf gründet sich eine bequeme Darstellungsmethode des Diphenylguanidins und des Phenylcyanamids (siehe diese).

Beide Thioharnstoffe lösen sich nicht in conc. HCl; erstere bleibt auch bei längerem Erhitzen damit unverändert; letzterer gibt neben den bereits bekannten Produkten auch Carbanilid in grosser Menge. (B. Rathke [1])).

Diphenylthioharnstoff und PCl^5: A. W. Hofmann [2]).

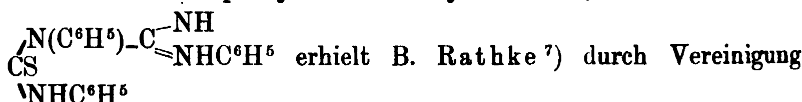
Dichlordiphenylthioharnstoff: S. M. Losanitsch [3]). Liefert mit HNO^3 Dichlordinitrodiphenylthioharnstoff, $CS(NH_C^6H^3ClNO^2)^2$, gelbe, bei 208—210° schmelzende Blätter.

Einen Thioharnstoff des *Dimethyl-p-phenylendiamins* hat A. Baur [4]) aus letzterem und CS^2 erhalten. Formel $CS[NH_C^6H^4_N(CH^3)^2]^2$. Lange weisse beständige Nadeln, in H^2O nicht, in Alkohol schwer löslich. Bildet in Wasser leicht lösliche Salze z. B. mit 2 Molekülen HCl. Gibt ein Acetylderivat; ein entsprechendes Senföl indess wurde nicht erhalten.

Di-o-tolylthioharnstoff schmilzt nicht bei 165°, sondern bei 158° (Fr. Berger [5]).

Der Schmelzpunkt des symmetrischen **Dinaphtylthioharnstoffs** liegt nach Fr. Berger [6]) bei 197—198°.

Ein **dreifach phenylirtes Thiodicyandiamidin,**



$CS\begin{cases}N(C^6H^5)_C\begin{cases}NH\\NHC^6H^5\end{cases}\\NHC^6H^5\end{cases}$ erhielt B. Rathke [7]) durch Vereinigung gleicher Moleküle Phenylsenföl und Diphenylguanidin in Benzollösung bei achttägigem Stehen. Weisse Krystallkrusten, wenig in Benzol und Alkohol, sehr leicht in $CHCl^3$ löslich; die Lösungen (auch die der Salze) besitzen eine deutlich gelbgrüne Farbe. Schmp. 150°. Schwache Base. Chlorhydrat krystallisirt, wird durch viel Wasser zersetzt, spaltet beim Erhitzen wieder Phenylsenföl ab. — Beim Erwärmen mit $AgNO^3$ tritt der S. aus. — Wird Triphenylthiodicyandiamidin, oder das Gemisch seiner Componenten, auf 140° mehrere Stunden erhitzt, so entsteht eine gelbliche geschmolzene

1) Berl. Ber. **12**, 772.
2) Berl. Ber. **12**, 1126.
3) Bull. soc. chim. **32**, 170; Berl. Ber. **12**, 2378.
4) Berl. Ber. **12**, 533.
5) Berl. Ber. **12**, 1854.
6) Berl. Ber. **12**, 1860.
7) Berl. Ber. **12**, 773.

Masse, in Alkohol leicht löslich: Diphenylthioharnstoff und die sulfocyanwasserstoffsauren Salze einer schwefelhaltigen und einer schwefelfreien Base. — Triphenylguanidin liefert keine entsprechende Verbindung.

HARNSÄUREGRUPPE.

Eine Arbeit von J. Ponomareff[1]) über Verbindung der Harnsäuregruppe ist bereits besprochen worden[2]).

Dass die **Parabansäure** die Formel $CO\begin{matrix}\diagup NH-CO \\ \quad | \\ \diagdown NH-CO\end{matrix}$ besitzt, ist von A. Calm[3]) durch Verseifung des *Cholesterophans* bestätigt worden. Das letztere (Dimethylparabansäure) zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° glatt in Methylamin, CO^2 und Oxalsäure. Es hat daher die Constitution $CO\begin{matrix}\diagup N(CH^3)-CO \\ \quad | \\ \diagdown N(CH^3)-CO\end{matrix}$. Beim Erhitzen eines innigen Gemenges von *Parabansäure* und *Harnstoff* auf 125 bis 130° entsteht nach anfänglichem Schmelzen eine feste Masse, welche nach dem Auskochen mit Wasser ein weisses Pulver von der Zusammensetzung $C^4H^6N^4O^4$ zurücklässt. Wird bei anhaltendem Kochen mit H^2O zerstört, aus der H^2SO^4-Lösung als gelatinöse Masse gefällt, quillt in KOH oder NaOH auf, löst sich dann unter Ammoniakentwickelung. Bei längerem Kochen mit NH^3 bildet es Oxalsäure, Harnstoff und etwas Biuret. E. Grimaux[4]) hält diese von ihm dargestellte Verbindung für $\begin{matrix}CO-NH-CO-NH-CO-NH^2 \\ | \\ CO-NH^2\end{matrix}$, für das »*Oxalylbiuretsäureamid*«, welches dem Oxaluramid correspondiren würde.

Di-o-tolylparabansäure: vgl. Di-o-tolylguanidin.

Hydantoïn und Sulfhydantoïne. Ueber die Formel $C\begin{matrix}\diagup NH-CO \\ = NH \quad | \\ \diagdown O - CH^2\end{matrix}$ für *Hydantoïn* äussern sich C. Liebermann und A. Lange[5]). Entschwefelung von Sulfhydantoïn und Methylsulfhydantoïn durch weissen Praecipität (P. Tatarinoff[6])). *Hydantoïnsäure*: vgl. Gly-

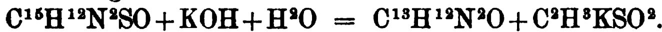
1) Bull. soc. chim. **31**, 70.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 272; Berl. Ber. **11**, 2156.
3) Berl. Ber. **12**, 624.
4) Bull. soc. chim. **32**, 120; Berl. Ber. **12**, 2150.
5) Berl. Ber. **12**, 1593.
6) »Ueber Methylguanidine etc.« München 1879, Rieger, pag. 30.

cocoll. *Diphenylsulfhydantoïn*, $C^3H^2SON^2(C^6H^5)^2$, (A. Lange[1])). Aus Diphenylthioharnstoff und Monochloressigsäure bei kurzem Erhitzen der alkoholischen Lösung. Schön irisirende Blättchen, in heissem Alkohol leicht löslich, daraus durch viel Wasser als erstarrendes Oel fallend, in Aether schwer löslich. Schmp. 176°, sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Giebt ein Platinsalz in gelben Nadeln oder Prismen, welches 3 aq. enthält und durch kaltes Wasser zersetzt wird. Bildet keine Salze. — Auch monochloressigsaures Kali und Diphenylthioharnstoff geben Diphenylsulfhydantoïn, daneben die erwartete *Diphenylsulfhydantoïnsäure*, $C^{15}H^{14}N^2SO^2$, schwach honiggelb gefärbte wahrscheinlich quadratische Octaëder. — Diphenylsulfhydantoïn zerfällt beim Kochen mit KOH in Diphenylharnstoff, K^2S [und — wie zunächst angenommen wurde — $C^2H^3KO^3$], durch mässig verdünnte HCl entsteht beim Kochen unter Wasseraufnahme und Anilinabspaltung eine Substanz $C^9H^7NSO^2$, welche sich auch in den Mutterlaugen von der Darstellung des Diphenylsulfhydantoïns findet. In heissem H^2O, in Alkalien und Säuren und den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht, in kaltem H^2O weniger löslich, aus letzterem in Nadeln krystallisirend, die bei 148° schmelzen, aber schon unter 100° zu sublimiren beginnen. A. L. erkennt in dieser Substanz eine phenylirte Senfölessigsäure, bezweifelt daher die Richtigkeit der für letztere von Volhard[2]) aufgestellten Formel und formulirt diese als $CS\langle{NH_CH^2 \atop O\,_\,CO}$, die Verbindung $C^9H^7NSO^2$, also als $CS\langle{N(C^6H^5)_CH^2 \atop O\quad_\quad CO}$. Bald nachher theilte R. Andreasch[3]) mit, dass *Sulfhydantoin* beim Kochen mit Natron-, besser Barythydrat sich glatt spaltet in Dicyandiamid und Thioglycolsäure, nach der Gleichung $C^3SN^2H^4O + Ba(OH)^2 =$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^2_S}{CO_O}\rangle Ba + CN_NH^2 + H^2O$. Die Thioglycolsäure wurde durch ihre charakteristische Rothfärbung mit Fe^2Cl^6 und NH^3, ferner durch Darstellung des neutralen Barytsalzes und der Quecksilberverbindung nachgewiesen. R. A. sucht diese Verhältnisse unter Zugrundlegung der seitherigen Sulfhydantoïnformel als in verschiedenen Phasen verlaufend zu erklären.

In einer folgenden Abhandlung zeigen C. Liebermann und

1) Berl. Ber. **12**, 595.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1874. 260.
3) Berl. Ber. **12**, 1385; Wien. Anz. 1879, 133.

A. Lange [1]), dass bei der Spaltung des *Diphenylsulfhydantoïns* mit Kalilauge ausser Diphenylharnstoff nicht, wie ursprünglich angenommen, K^2S und glycolsaures Kali, sondern vielmehr thioglycolsaures Kali gebildet wird:



$$C^{15}H^{12}N^2SO + KOH + H^2O = C^{13}H^{12}N^2O + C^2H^3KSO^2.$$

Alkoholisches NH^3 spaltet Diphenylsulfhydantoïn bei 150° in Anilin, CO^2 und Thioglycolsäure. Auch die *monophenylirte* »*Senfölessigsäure*« gab bei entsprechender Spaltung Thioglycolsäure, und zwar wird diese in beiden Fällen primär gebildet, was besondere Versuche zeigten. Durch diese Beobachtungen, sowie durch die Analogie der Sulfhydantoïne mit O. Wallach's, A. Bernthsen's und H. Klinger's und Bernthsen's Thioimidoaethern (s. p. 250) sehen sich C. L. und A. L. veranlasst, für das *Sulfhydantoïn* statt der bisher gebräuchlichen die Constitutionsformel $C{=}NH \begin{cases} NH-CO \\ S - CH^2 \end{cases}$ aufzustellen. Das Diphenylsulfhydantoïn erscheint jetzt als $C{=}NC^6H^5 \begin{cases} N(C^6H^5)-CO \\ S-CH^2 \end{cases}$. Alle bekannten Thatsachen erklären sich nunmehr sehr einfach, z. B. die schwierige Entschwefelbarkeit. Die *Senfölessigsäure* wird mithin zu $C{=}O \begin{cases} NH-CO \\ S - CH^2 \end{cases}$, die Substanz $C^9H^7NSO^2$ zu $C{=}O \begin{cases} N(C^6H^5)-CO \\ S-CH^2 \end{cases}$, Nencki's *Rhodaninsäure* [2]) ist aufzufassen als $C{=}S \begin{cases} NH-CO \\ S-CH^2 \end{cases}$, und die Analogie der genannten Verbindungen mit Jäger's »*Phenylcarbodiimidosulfoessigsäure*« [2]) und Nencki's »*Carbaminsulfoessigsäure*« [3]), $C{=}O \begin{cases} NH^2 \\ S-CH^2-COOH \end{cases}$ ist nunmehr auch als durch ihre Constitution begründet erkannt.

Sulfhydantoïn in NH^3 gelöst und mit $AgNO^3$ gefällt, gibt *Diargentsulfhydantoïn*, $C^3H^2Ag^2N^2OS$. (R. Andreasch [4]).

Nitrososulfhydantoïn (R. Maly [5])) entsteht aus Sulfhydantoïn und HNO^3, besser N^2O^3. Man übergiesst zweckmässig dieses mit Wasser und leitet N^2O^3 ein. Die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend röthlich, erwärmt sich stark und setzt einen reichlichen

1) Berl. Ber. **12**, 1588.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 257.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 258, 259.
4) Berl. Ber. **12**, 972.
5) Berl. Ber. **12**, 967; Wien. Anz. 1879, 75.

Niederschlag eines gelblichen Krystallmehls von Nitrososulfhydantoïn ab, welches schon nach einmaligem Waschen mit H^2O rein ist. Ausbeute bis zu 70% der Theorie. Mikroskopische Pyramiden des rhombischen oder hexagonalen Systems, in Alkohol, Aether, Kohlenwasserstoffen oder CS^2 unlöslich, aus heissem Wasser krystallisirend. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Durch Stoss oder Schlag nicht verpuffend. Gibt mit Basen lebhaft gelb, orange und roth gefärbte Verbindungen, die keine eigentlichen Salze sind. Die gelbe alkoholische Lösung wird durch Säuren roth, bei weiterem Zusatz davon verblasst die Färbung. Zwei Salzreihen.

Gelbe Ba-Verbindung: $C^3H^2(NO)N^2SO + Ba(OH)^2 + H^2O$, glänzende Blätter, entsteht beim Vermischen einer warmen concentrirten $BaCl^2$-lösung mit einer Lösung von Nitrososulfhydantoin in reinem NH^3. In H^2O wenig löslich, geht durch heisses Wasser theilweise in die *rothe Ba-Verbindung* über. Letztere entsteht unter Bariumaustritt, schon durch CO^2; krystallisirt nicht, die Lösung fällt $Pb(C^2H^3O^2)^2$ gelbroth, $Zn\,Cl^2$ und $HgCl^2$ orange, $CuSO^4$ braun, $AgNO^3$ dunkelroth. Formel der *Silberverbdg.:* $C^3H^2(NO)AgN^2SO + Ag^2O$. Die *Eisenoxydul*verbindung bildet mit H^2O eine dunkelschwarzbraune Lösung (analog $FeSO^4$ und NO). Eine *Nitrososulfhydantoïnsäure* scheint nicht zu existiren. R. M. formulirt das N. als $CS\begin{matrix}\diagup NH_CO \\ \diagdown NH_CH(NO)\end{matrix}$, eine Formel, welche nach dem Vorhergehenden umzuändern ist in $C(NH)\begin{matrix}\diagup NH_CO \\ \diagdown S\ _\ CH(NO)\end{matrix}$.

Thioharnstoff und *Monochlorpropionsäureaether*, 5 Stunden lang auf 100° erhitzt, geben salzsauren **Lactylthioharnstoff**, $CS\begin{matrix}\diagup NH_C^2H^4 \\ \diagdown NH_CO\end{matrix}\cdot HCl$, aus welchem der freie L. durch Behandeln mit H^2O erhalten wird. Thioharnstoff und Propionsäureanhydrid liefern *Propionylthioharnstoff*. (B. Freytag [1]).

Synthese des Malonylharnstoffs. E. Grimaux [2]) hat früher berichtet, dass er aus dem Einwirkungsproduct von $POCl^3$ auf ein Gemisch von Malonsäure und Harnstoff, einer aus zwei gelben amorphen Verbindungen bestehenden Masse, durch HNO^3 und H^2S synthetisch Alloxantin dargestellt habe. Dies Einwirkungsproduct enthält, wie E. G., entgegen seiner früheren Angabe, jetzt mittheilt [3]), den

1) J. pr. Ch. [2] **20**, 380.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 272.
3) Bull. soc. chim. **31**, 146; Berl. Ber. **12**, 370, 378; Compt. renp. **88**, 55. Arch. Pharm. [3], **15**, 273; Ann. chim. phys. [5], **17**, 276.

nach der Theorie zu erwartenden Malonylharnstoff (Barbitursäure), $CO\langle{}^{NH_CO}_{NH_CO}\rangle CH^2$. Man erhitzt auf dem Wasserbad während zweier Stunden und nimmt dann die Masse mit kochendem Wasser auf, aus welchem sich beim Erkalten auf 20° Warzen von Malonylharnstoff neben einer amorphen gelben Substanz ausscheiden. Durch das zur Reinigung nöthige mehrfache Umkrystallisiren aus 50 Theilen Alkohol und aus Wasser wird die Ausbeute herabgedrückt, beträgt aber noch 20—25% der angew. Malonsäure. Identisch mit Baeyer's Malonylharnstoff. Durch HNO^3, KNO^2, Br, KNO^2 und $(NH^4)^2SO^4$, diese und $SnCl^2$, Br, und H^2S u. s. w. wurden aus dem erhaltenen Malonylharnstoff Dilitursäure, Violursäure, Bibrombarbitursäure, Thionursäure, Uramil, Alloxantin, Alloxan und Murexid dargestellt. — Die neben Malonylharnstoff entstehende gelbliche Substanz gibt mit Br. Bibrombarbitursäure und bildet sich, wie Versuche zeigten, durch Einwirkung von $POCl^3$ auf Malonylharnstoff. —

Aus Tartronsäure, Harnstoff und $POCl^3$ scheint in gleicher Weise **Tartronylharnstoff** zu entstehen. Die Reaction lässt sich zum Nachweis sehr kleiner Mengen der beiden Säuren vortheilhaft verwenden, weil das Reactionsproduct durch HNO^3 und NH^3 die bekannte Harnsäurereaction gibt.

Dibrombarbitursäure wird durch Erwärmen mit H^2O und Zn in das Zinksalz der **Monobrombarbitursäure** übergeführt. Letzteres erzeugt mit Thioharnstoff eine Verbindung $C^5H^6N^4O^3S$, wohl


$CO\langle{}^{NH_CO}_{NH_CO}\rangle CH_NH_CS_NH^2$ oder (wahrscheinlicher [1]))


$CO\langle{}^{NH_CO}_{NH_CO}\rangle CH_S_C\langle{}^{NH}_{NH^2}$, **Sulfouramidobarbitursäure,** eine Substanz,

welche auch bei der Einwirkung von Thioharnstoff auf das in Wasser gegossene Reactionsproduct von Dialursäure, PCl^5 und $POCl^3$ entsteht. Reinigung durch Stehenlassen mit verdünntem NH^3 oder Auskochen mit HCl. Seideglänzende feine Nadeln, unlöslich in H^2O, schwer löslich in heisser Salzsäure, woraus sie sich beim Erkalten wieder absetzen. Wahrscheinlich identisch hiermit ist die von Nencki[2]) beschriebene **Sulfopseudoharnsäure.** Wird durch HgO und H^2O nicht entschwefelt, gibt aber beim Erhitzen auf 250° H^2S; die zurückbleibende Masse löst sich in KOH und die Lösung gibt mit HCl einen gallertartigen, nicht krystallinisch werdenden Niederschlag. (E. Mulder[3])).

---

1) Nach Liebermann und Lange, vgl. Sulfhydantoïn.

2) Berl. Ber. **4,** 724; **5,** 45.

3) Berl. Ber. **12,** 2309.

Synthese der **Dimethylbarbitursäure** $CO\langle{}^{N(CH^3)_CO}_{N(CH^3)_CO}\rangle CH^2$. (E. Mulder [1])).

Cyanacetylchlorid (s. p. 259) und Dimethylharnstoff erzeugen, wie bereits mitgetheilt [2]), eine krystallinische Verbindung $CN_CH^2_CO_N(CH^3)_CO_NH(CH^3)$. In der Mutterlauge findet sich *Dimethylbarbitursäure,* eine in Wasser und Alkohol sehr lösliche, bei 123° schmelzende sublimirbare Verbindung. Man erhält dieselbe auch beim Behandeln des rohen Malonsäurechlorids (aus Malonsäure uud PCl^5) mit Dimethylharnstoff. Sie geht durch Bromwasser über in *Dimethyldibrombarbitursäure,* $CO\langle{}^{N(CH^3)_CO}_{N(CH^3)_CO}\rangle CBr^2$, welche Substanz auch direct aus dem cyanacetylirten Dimethylharnstoff und Bromwasser, offenbar unter Verseifung der Cyangruppe und Austritt von NH^3 und H^2O, entsteht, und sich an der Luft purpurroth färbt. — Mit HNO^3 liefert Cyanacetyldimethylharnstoff mindestens zwei purpurrothe Verbindungen, zuweilen farblose Prismen.

Pseudoharnsäure. (E. Grimaux [3])). Bei mehrstündigem Erhitzen von Uramil $C^4H^5N^3O^3$ mit Harnstoff auf 180° entsteht NH^3 und die Pseudoharnsäure Baeyer's, welche durch Ausziehen der Schmelze mit 20 Theilen heissen Wassers, Auflösen des auskrystallisirten NH^3salzes in Natron, Fällen mit CO^2, Lösen des gefällten Natronsalzes in H^2O und Fällen mit HCl als weisser Niederschlag erhalten wird. Es gelingt nicht, durch Wasserentziehung eine Substanz von der Zusammensetzung der Harnsäure zu erhalten, vielmehr entsteht durch concentrirte H^2SO^4 das *Xanthinin* $C^4H^3N^3O^2$ Finck's [4]).

Ueber die Bildung von **Xanthinkörpern,** speciell von **Hypoxanthin** aus Eiweiss machen H. Krause und G. Salomon [5]) weitere Mittheilungen. Hypoxauthin lässt sich in bei Brutwärme faulendem Eiweiss am zweiten, nicht mehr am zehnten Tag nachweisen; auch verdünnte Salzsäure (8 : 1000) erzeugt nach 24-stündigem Digeriren Hypoxanthin. Die früher besprochene Bildung des letzteren durch Pepsinverdauung ist also vielleicht auf die Wirkung der Salzsäure zurückzuführen.

Alkalien scheinen aus Fibrin keine Xanthinkörper zu bilden.

---

1) Berl. Ber. **12**, 465.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 266.
3) Bull. soc. chim. **31**, 535; **32**, 2, 120. Berl. Ber. **12**, 2093.
4) Bull. soc. chim. **4**, 224.
5) Berl. Ber. **12**, 95.

REIHE DER AROMATISCHEN VERBINDUNGEN.

KOHLENWASSERSTOFFE UND PHENOLE.

Allgemeines. »Zur Frage über die *Structurformeln der aromatischen Verbindungen*« von E. Wroblewsky[1]) enthält einen Vorschlag zur Benennung der aromatischen Verbindungen und zur Schreibweise von deren Formeln.

Auf eine Mittheilung von Jul. Post[2]) »über den *Einfluss der Nitro- und der Amidogruppe auf eine in das Benzolmolekül neu eintretende Sulfogruppe*« sei verwiesen. Derselbe bespricht darin die Bildung von *Nitro-* und *Amidobenzolsulfosäure*.

Zur Interpretation der *in Gegenwart von Aluminiumchlorid verlaufenden Reactionen* bemerkt Gustavson[3]), dass die Rolle des Aluminiumchlorids theils darin bestehe, dass es sich mit Benzol (und andern Kohlenwasserstoffen) zu $Al^2Cl^6 + 6C^6H^6$ (etc.) verbindet, theils in der Umwandlung der Säureanhydride in Chlorverbindungen[4]), welche auf $Al^2Cl^6 + 6C^6H^6$ unter Salzsäureentwicklung einwirken. Auch die Existenz der von Adrianowsky entdeckten Verbindung von Aluminiumchlorid und Schwefligsäure-Anhydrid[5]) mache die Annahme einer intermediären Verbindung $C^6H^5Al^2Cl^5$ überflüssig. Friedel[6]) bemerkt hierzu, dass ihm die von Gustavson hervorgehobenen Thatsachen keine befriedigende Erklärung der fraglichen Reaction zu geben vermöchten.

Characteristische Farbenreactionen erhält man durch Einwirkung von geschmolzenem Antimontrichlorid oder Wismuthchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe. *Stilben*, mit $SbCl^3$ giebt eine schön orangerothe, bei höherer Temperatur verschwindende Färbung,

---

1) Berl. Ber. **12**, 161.
2) Berl. Ber. **12**, 1460.
3) Berl. Ber. **12**, 853; Bull. soc. chim. **31**, 496.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 165.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 55.
6) Bull. soc. chim. **32**, 3.

Naphthalin eine prachtvolle Carminfarbe, *Anthracen* eine klare gelbgrüne Lösung; mit $BiCl^3$ violetschwarz; *Phenanthren* mit $SbCl^3$ hellgrün, mit $BiCl^3$ grünbraun; *Chrysen* goldgelb, *Pyren* grün. *Diphenyl*, *Triphenylmethan*, *Dinaphthyl*, *Phenylnaphthalin* gaben keinerlei Farbenerscheinungen (Watson Smith[1])).

G. v. Bechi[2]) gibt folgende Löslichkeitstabelle:

	100 Theile Toluol lösen bei 15—18°	100°	100 Theile Alkohol bei 14—18°	Siedehitze
Naphtalin	31,94 Th. (16,5°)	in allen Verhältnissen.	5,29 Th. (15°)	in allen Verhältnissen
Anthracen	0,92 » »	12,94 Th.	0,076 » (16°)	0,83 Th.
Phenanthren	33,02 » »	in allen Verhältnissen.	2,62 » »	10,08 »
Pyren	16,54 » (18°)	sehr viel	1,37 » »	3,08 »
Chrysen	0,24 » »	5,39 Th.	0,097 » »	0,17 »
Carbazol	0,55 » (16,5°)	5,46 »	0,92 » (14°)	3,88 »
Phenylnaphtyl-Carbazol	kaum löslich	0,39 – 0,57 Th.	kaum löslich	0,25 »
Anthrachinon	0,19 » (15°)	2,56 Th.	0,05 Th. (18°)	2,249 »

Die **Unterschiede zwischen Petroleumäther und commerciellem Benzol** tabulirt A. H. Allen[3]) wie folgt:

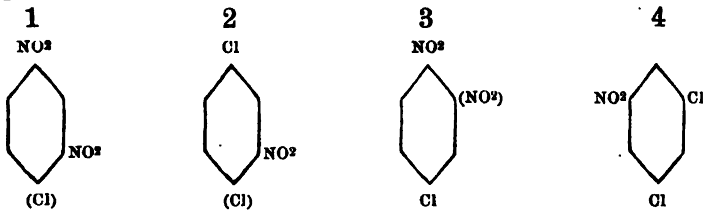
Petroleumäther.	Benzol.
Besteht aus Heptan und dessen Homologen.	Besteht aus Benzol und Homologen.
Enthält ca. 84 p.C. Kohlenstoff.	Enthält ca. 92 % C.
Fängt bei 54—60° zu sieden an.	Siedep. von 80° an.
Spez. Gew. 0,69—0,72.	Spec. Gew. 0,88.
Löst Jod mit Himbeerfarbe.	Löst Jod mit Uebermanganfarbe.
Löst Pech nicht auf.	Löst Pech leicht.
Löst Carbolsäure schwer.	Löst Carbolsäure in allen Verhältnissen.
Gebraucht 2 Vol. absoluten Alkohols zur völligen Lösung.	Mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar.

Benzol wird durch *Paladiumwasserstoff* und atm. Luft zu *Phenol* oxydirt, daneben bildet sich noch ein Körper, der sich mit Kalilauge braun färbt (Pyrogallussäure?) F. Hoppe-Seyler[4]).

Benzol und Cyan in Gegenwart von Aluminiumchlorid liefern *Benzonitril* (Friedel und Crafts[5])).

1) Ch. News **40**, 26; Berl. Ber. **12**, 1420.
2) Arch. sc. ph. nat. [3] **1**, 461; Berl. Ber. **12**, 1976.
3) Analyst **4**, 185.
4) Z. phys. Ch. **1**, 396.
5) Bull. soc. chim. **32**, 547.

Die Reduction einiger aromatischer **Nitroverbindungen** durch Schwefelwasserstoff ist von F. Beilstein und A. Kurbatow schon früher untersucht worden. Jetzt vervollständigen sie ihre Mittheilung hierüber [1]). Wird *Chlornitrophenylmercaptan* durch alkoholisches Schwefelammonium weiter reducirt, so entsteht ein aus Essigsäure in gelben, bei 147° schmelzenden, Nadeln, krystallisirender Körper der Formel $C^{12}H^8Cl^2N^2S^3$, vielleicht $\begin{matrix} C^6H^3Cl(SH)N \\ C^6H^3Cl(SH)N \end{matrix}\rangle S$. Wird diese Substanz mit Salpetersäure oxydirt, so entsteht ein, aus wässerigem Weingeist in grossen, farblosen Nadeln (Schmp. 103,5°) krystallisirender Körper $C^6H^3ClN^2S$, vielleicht $C^6H^3Cl\langle\begin{matrix} N \\ S \end{matrix}\rangle N$ erhalten. *Chlor-o-dinitrobenzol* liefert bei Reduction mit alkohol. Kaliumsulfhydrat *Chlornitrophenylmercaptan*, $C^6H^3Cl(NO^2)SH$, gelbe Nadeln, Schmp. 171°. *(s)-Nitro-m-dichlorbenzol* (aus Nitrodichloranilin, $C^6H^2 \overset{1}{NH^2}\overset{2}{Cl}\overset{4}{NO^2}\overset{6}{Cl}$ und Aethylnitrit. Die Darstellung des hiezu erforderlichen *p-Nitranilin's* beschreiben Vrff. genau) gibt mit alkohol. Kaliumsulfhydrat *(s)-m-Dichloranilin* (Schmp. 50—51°; Acetverb. Schmp. 186—187°) u. *Tetrachlorazoxybenzol*, $C^6H^3Cl^2-N\overset{O}{-}N-C^6H^3Cl^2$, Schmp. 171—172°. Nach diesen Beobachtungen kann man sagen, dass ***trisubstituirte Chlornitrobenzole von unsymmetrischer Lagerung durch Schwefelwasserstoff nicht reducirt werden.*** Das neben einer NO^2-gruppe liegende Cl wird durch S, resp. SH ersetzt. Liegen zwei NO^2-gruppen neben einander, so tritt die dem Chlor am nächsten gelagerte NO^2-gruppe mit dem H^2S in Wechselwirkung. Nur bei nicht benachbarter, also symmetrischer Lagerung wie im Nitro-m-dichlorbenzol wird durch H^2S eine Reduction der NO^2-gruppe bewirkt.



In 1 und 2 wird das eingeklammerte Chloratom, in 3 die NO^2-gruppe gegen SH (resp. S) ausgetaucht und in 4 wird die NO^2-gruppe reducirt.

1) Ann. Ch. **197**, 75: siehe auch Jahresber. f. r. Ch. 1877, 321. (An dieser Stelle ist der Schmp. des Tetranitrophenylsulfids zu 139° statt 193° angegeben.)

Versetzt man eine Lösung von α-Dinitrochlorbenzol in CS^2 mit einer bestimmten Menge alkoholischer Kalilauge so entsteht *m-Dinitrophenylsulfid* (Schmp. 193°); gibt man aber statt Kali Ammoniak, Anilin oder Toluidin zu, so entstehen bei 280—300° noch nicht schmelzende Verbindungen (C. Willgerodt[1])).

Wird *p-Chlornitrobenzol* mit Aetzkali und Alkohol in Röhren auf 100—130° erhitzt so bildet sich in concentrirter Flüssigkeit *Dichlorazoxybenzol* (Schmp. 156°), in verdünnter dagegen ein bei 30—60° (!) schmelzender Körper (C. Willgerodt[2]).

Entgegen den Angaben W. Körners[3]) entsteht nach C. Wurster und A. Beran[4]) beim Nitriren von 1. 3. 5 Tribrombenzol ein bei 124,5° schmelzendes *Mononitrotribrombenzol*, $C^6H^2Br^3NO^2$, welches bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure und krystall. rauch. Schwefelsäure in *Dinitrotribrombenzol*, Schmp. 192° übergeht, welches W. K. beschreibt. Ein *Trinitrotribrombenzol* darzustellen gelang nicht.

Neue **Anilinsalze.** *Anilinchlorat*, aus Anilin und wässeriger Chlorsäurelösung, weisse Krystalle; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser, explodirt bei 75—76°. *Anilinperchlorat*, grosse rhombische Tafeln; zersetzt sich bei höherer Temperatur. *Anilinjodat*, weisse Blättchen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, und noch leichter löslich in kochendem Alkohol; schwärzt sich bei 110°; rasch auf 125—130° erhitzt explodirt es; spec. Gew. 1,48 bei 13°. *Anilinfluorhydrat*, schöne, perlglänzende Blättchen; sehr leicht löslich in Alkohol. *Anilinphtalat*, concentrisch gruppirte Nadeln; Schmp. 145—146°. *Anilin*monochloracetat, lange weisse Nadeln; Schmp. 88°; zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser. *Anilindichloracetat*, lange, weisse Prismen; Schmp. 122°. *Anilintrichloracetat*, weisse Blättchen, werden beim Erhitzen auf 50° opak; Schmp. 145° (Miles Beamer und F. W. Clarke[5])). *Dithionsaures Anilin* bildet nach Maltschewsky[6]) farblose Nadeln, durch Aether aus der weingeistigen Lösung gefällt; zersetzt sich schon bei 74° ohne zu schmelzen in Anilinsulfat und SO^2. Ferrocyanwasserstoffsaures Anilin stellte L. J. Eisenberg[7]) dar.

Verbindungen organischer Basen mit den Quecksilberhaloidsalzen.

---

1) Berl. Ber. **12**, 768.
2) Berl. Ber. **12**, 767.
3) Gaz. ch. it **4**, 425.
4) Berl. Ber. **12**, 1821; siehe auch Jackson, Jahresber. f. r. Ch. 1875, 236.
5) Amer. Ch. J. **1**, 151; Berl. Ber. **12**, 1066.
6) Berl. Ber. **12**, 1487.
7) Berl. Ber. **12**, 2234.

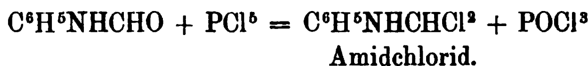
Im Anschlusse an die schon früher [1]) veröffentlichten Untersuchungen stellten W. Staedel und Otto Klein [2]) noch folgende Verbindungen dar: 1) Anilin und Quecksilberbromid, $HgBr^2 + 2C^6H^7N$, beim Erhitzen beider Verbindungen mit einander auf 100—120° oder auch bis zum Siedepunkte des Anilins entstehend, bildet aus Alkohol krystallisirt sternförmig gruppirte, lange, weisse Nadeln; Schmelzp. 110—112°; wird von siedendem Wasser zersetzt, doch sind die Zersetzungsprodukte noch nicht untersucht. — 2) Anilin und Quecksilberjodid, $HgJ^2 + 2C^6H^7N$, analog der vorigen Verbindung zu erhalten und aus anilinhaltigem Alkohol umkrystallisirt, dieser im Aussehen sehr ähnlich, schmilzt bei 60°, färbt sich im Lichte roth und zersetzt sich beim Uebergiessen mit reinem Alkohol unter Abscheidung von Quecksilberjodid [3]). — 3) p-Toluidin uud Quecksilberbromid, $HgBr^2 + 2C^7H^9N$, lange Blätter, in Aether und Alkohol leicht löslich, daraus krystallisirbar, Schmelzp. 120—121°; scheint von heissem Wasser zersetzt zu werden. — 4) p-Toluidin und Quecksilberjodid, $HgJ^2 + 2C^7H^9N$, der entsprechenden Anilinverbindung sehr ähnlich; Schmelzp. 81°. — 5) o-Toluidin und Quecksilberbromid, $HgBr^2 + 2C^7H^9N$, entstand beim Auflösen von Quecksilberbromid in o-Toluidin, welches höchstens bis auf 120° erhitzt werden durfte (weil bei stärkerem Erhitzen die ganze Masse intensiv roth wurde), und Eingiessen der Lösung in heissen Alkohol. Dabei schied sich sofort ein weisser, nadelförmig krystallinischer Niederschlag aus, von welchem abfiltrirt wurde. Das Filtrat lieferte nach dem Erkalten blättrige Krystalle obiger Verbindung. Dieselben schmelzen bei 103—104°, wenn man rasch auf diese Temperatur erhitzt; anderen Falls kann man schon bei 60° eine Zersetzung wahrnehmen. Der nadelförmig krystallinische Niederschlag ist in siedendem Alkohol völlig unlöslich und schmilzt nicht. — 6) o-Toluidin und Quecksilberjodid, $HgJ^2 + 2C^7H^9N$. Auch bei Darstellung dieser Verbindung durfte nicht über 100° erhitzt werden, weil sonst ein rother Farbstoff entstand. Die Substanz ist der entsprechenden Anilinverbindung sehr ähnlich; sie schmilzt nicht, sondern gibt schon bei 40—50° o-Toluidin ab. Aus Alkohol welcher ca. 40 pCt. o-Toluidin enthält lässt sie sich umkrystallisiren. Es wurde ferner noch das Verhalten mehrerer Basen gegen Quecksilberhaloidsalze untersucht; die erhaltenen Verbindungen sind jedoch theils noch nicht rein erhalten, theils noch nicht analysirt worden.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 291; 321.
2) Berl. Ber. **12**, 834; Dissert. v. Klein, Tübingen 1879.
3) Diese Verbindung ist identisch mit einer von H. Vohl (Jahresber. f. 1871, 705) beschriebenen Substanz.

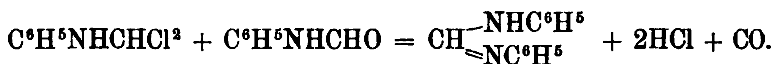
E. Lippmann und G. Vortmann[1]) beschreiben folgende additionelle Verbindungen organischer Basen mit $NiCl^2$ und $CoCl^2$, welche sich durch Vermischen der alkoholischen Lösung dieser Chlorüre mit den Basen herstellen lassen. *Kobaltchlorür-Anilin*, $CoCl^2 + 2C^6H^7N + 2C^2H^6O$, blassrothe, blättrige Krystalle, verliert bei 100° den Alkohol und ist dann blau; wird wie die anderen Verbindungen durch H^2O zersetzt in Chlorür und organ. Basis. *Nickelchlorür-Anilin*, $NiCl^2 + 2C^6H^7N + 2C^2H^6O$, apfelgrüner Niederschlag; verliert bei 100° den Alkohol. *Kobaltchlorür-p-Toluidin*, $CoCl^2 + C^7H^9N$, blaue Nadeln. *Nickelchlorür-p-Toluidin*, $NiCl^2 + C^7H^9N + 2C^2H^6O$, grüne Nadeln. *Kobaltchlorür-Xylidin*, $CoCl^2 + 2C^8H^{11}N$, hellblaue Nädelchen.

W. G. Mixter[2]) stellte folgende *Verbindungen von Silbersalzen mit aromatischen Aminen* dar: Anilin-Silbersulfat, $(C^6H^7N)^4 + Ag^2SO^4 + 2H^2O$, haarfeine Nadeln, in Wasser schwer löslich. — p-Toluidin-Silbersulfat, $(C^7H^9N)^4 + Ag^2SO^4 + 2H^2O$, der vorigen ähnlich. — m-Nitranilin-Silbernitrat, $[C^6H^6(NO^2)N]^4 + AgNO^3$, durch Vermischen alkoholischer Lösungen von $AgNO^3$ und m-Nitranilin, haarfeine, gelbe Nadeln; Schmp. 124—125°. — Nitrotoluidin-Silbernitrat, $[C^7H^8(NO^2)N]^4 + AgNO^3$, (aus Nitrotoluidin, Schmp. 77,5°), grünlich gelber, krystallinischer Niederschlag; Schmp. 131 bis 132°. — p-Toluidin-Silbernitrat, $(C^7H^9N) + AgNO^3$, weiss, krystallinisch; Schmp. 101°, wobei Zersetzung.

Formanilid liefert nach H. Bungener[3]) bei Einwirkung von PCl^5 Methenyldiphenyldiamin, $CH\genfrac{}{}{0pt}{}{=NC^6H^5}{-NHC^6H^5}$, nach folgenden Gleichungen:



$$C^6H^5NHCHO + PCl^5 = C^6H^5NHCHCl^2 + POCl^3$$
Amidchlorid.



$$C^6H^5NHCHCl^2 + C^6H^5NHCHO = CH\genfrac{}{}{0pt}{}{-NHC^6H^5}{=NC^6H^5} + 2HCl + CO.$$

Auf die Beschreibung einiger andern, im Anschluss hieran, angestellten Untersuchungen zur Gewinnung von *Metanitrilen*, welche jedoch erfolglos blieben, muss verwiesen werden. Es kann hier nur erwähnt werden, dass Verf. vom *Dibromallylamin* ausging. Mit Benzoylchlorid erhielt er daraus $C^3H^5Br^2NHC^7H^5O$. Dieses wurde durch Ammoniak und durch alkol. Kali zersetzt. Die entstehenden Verbindungen sind nicht beschrieben.

---

1) Wien. Ber. II **78**, 596; Berl. Ber. **12**, 79.
2) Amer. Ch. J. **1**, 239.
3) Arch. sc. ph. nat. [3] **1**, 455

Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf Benzotrichlorid erhielt E. F. Smith [1]) einen Chlorkohlenstoff, dem er die Formel $C^{21}Cl^{26}$ gab. Die Verbindung krystallisirt aus Chlorform in grossen, farblosen Prismen; Schmp. 152—153°; sie besitzt einen campherähnlichen Geruch und ist ohne Zersetzung flüchtig. Conc. Salpetersäure ist ohne Wirkung. In einer Lösung in Chloroform und Alkohol mit Zink und Schwefelsäure bei 60° längere Zeit in Berührung erzeugt es die in farblosen, quadratischen Tafeln vom Schmp. 102° krystallisirende Verbindung $C^{21}HCl^{25}$. Natriumamalgam zersetzt den Chlorkohlenstoff in einer alkoholischen Lösung in der Wärme allmählig; es bilden sich ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, chlorhaltiges Oel und eine gleichfalls flüchtige, in Nadeln krystallisirende Säure, Schmp. 127°. Erhitzt man den Chlorkohlenstoff $C^{21}Cl^{26}$ mit einem Ueberschuss von *Anilin* sechs oder acht Stunden lang auf 180°, so entsteht eine tiefroth gefärbte, zähe Masse, welche in einer flachen Schale einige Zeit mit Wasser erwärmt noch beigemischtes unverändertes Anilin abgibt. Es bleibt eine chlor- und stickstoffhaltige Base zurück, welche in Wasser und allen andern Lösungsmitteln löslich, sich langsam aus wässeriger Lössung in dünnen breiten Blättchen absetzt, die bei 225° schwach verkohlen und bei 230° schmelzen. Die Krystalle sind fast farblos und stark lichtbrechend. Eine wässerige Chromsäurelösung oxydirt die Base unter Bildung einer rothbraunen, flockigen Masse. Diese wurde filtrirt und gewaschen, in heissem Wasser ist sie wenig, in Alkohol mehr löslich, mit welchem es eine intensiv rothe Lösung gibt, die auf Zusatz von Zink und verdünnter Salzsäure allmählig entfärbt wird, jedoch beim Erwärmen ihre rothe Färbung wieder annimmt. Dampft man die oben erwähnte Base mit Salzsäure ein, so erhält man sehr lange, breite, farblose Krystalle eines Chlorhydrates, welches 28,43 % Chlor enthält.

Dichloraniline. 1) *p-Dichloranilin*, $C^6H^3\overset{1}{N}H^2\overset{2}{Cl}\overset{5}{Cl}$, haben F. Beilstein und A. Kurbatow [2]) beim Chloriren von m-Chloranilin (dessen Darstellung beschrieben wird) erhalten. Acetylderivat durch Erhitzen von p-Dichloranilin mit Eisessig und Acetylchlorid (beste Methode zur Darstellung von derartigen Acetverbindungen) schmilzt bei 132°. Beim Chloriren von p-Dichloranilin entsteht Trichloranilin $C^6H^2\overset{1}{N}H^2\overset{2}{Cl}\overset{4}{Cl}\overset{5}{Cl}$ und beim Nitriren zwei Nitrodichloraniline

1) Proceed. of the Americ. Philos. Soc. 4. Mai 1877; Amer. Ch. J. **1**, 150.

2) Ann. Ch. **196**, 214.

$C^6H^2\overset{1}{NH^2}\overset{2}{Cl}\overset{4}{NO^2}\overset{5}{Cl}$ und $C^6H^2\overset{1}{NH^2}\overset{2}{Cl}\overset{5}{Cl}\overset{6(?)}{NO^2}$. 2) o-Dichloraniline. a) *Unsymmetrisches o-Dichloranilin*, $C^6H^3\overset{1}{NH^2}\overset{3}{Cl}\overset{4}{Cl}$, aus Nitro-o-dichlorbenzol (Schmp. 43°) und beim Chloriren von m-Chloranilin. Es schmilzt bei 71,5°; Sdp. 272°. Acetverbindung Schmp. 120,5°. Dies (a)-o-Dichloranilin geht nach bekannter Methode in a-Trichlorbenzol über. Die Acetverbindung gibt beim Chloriren zwei Trichloraniline $C^6H^2\overset{1}{NH^2}\overset{3}{Cl}\overset{4}{Cl}\overset{6}{Cl}$ und $C^6H^2\overset{1}{NH^2}\overset{2}{Cl}\overset{3}{Cl}\overset{4}{Cl}$, beim Nitriren die beiden Nitrodichloraniline $C^6H^2\overset{1}{NH^2}\overset{3}{Cl}\overset{4}{Cl}\overset{6}{NO^2}$ u. $C^6H^2\overset{1}{NH^2}\overset{2(?)}{NO^2}\overset{3}{Cl}\overset{4}{Cl}$. b) *Benachbartes o-Dichloranilin*, $C^6H^3\overset{1}{NH^2}\overset{2}{Cl}\overset{3}{Cl}$, durch Reduction von v-Nitro-o-dichlorbenzol, welches unzweifelhaft beim Chloriren von Nitrobenzol gebildet wird (die Verarbeitung der Reactionsproducte von Chlor und Nitrobenzol in Gegenwart von $SbCl^3$, vornehmlich die Gewinnung der Chloraniline wird ausführlich beschrieben). (v)-o-Dichloranilin schmilzt bei 23—24°, siedet bei 252°; Acetverbindung Schmp. 156—157°. Die Base gibt bei Ersatz von NH^2 durch Chlor (v)-Trichlorbenzol $C^6H^3\overset{1}{Cl}\overset{2}{Cl}\overset{3}{Cl}$. 3) m-Dichloraniline. a) *Unsymmetrisches* (gewöhnliches) *m-Dichloranilin*, $C^6H^3\overset{1}{NH^2}\overset{2}{Cl}\overset{4}{Cl}$, entsteht (nach Witt) aus Acetanilid und Chlor, Acetverbindung Schmp. 143°. b) *Symmetrisches m-Dichloranilin*, $C^6H^3\overset{1}{NH^2}\overset{3}{Cl}\overset{5}{Cl}$, aus (s)Nitrodichlorbenzol; Sdp. 259—260°; Acetverbindung, Schmp. 186—187°. c) *Benachbartes m-Dichloranilin*, $C^6H^3\overset{1}{NH^2}\overset{2}{Cl}\overset{6}{Cl}$, aus (v)-Nitro-m-Dichlorbenzol (Schmp. 71°), schmilzt bei 39°; Acetverbindung Schmp. 157°. — *Dichloraniline gebildet durch Chloriren von Chloranilinen.* 1) p-Chloranilin gibt beim Chloriren ausschliesslich (a)-m-Dichloranilin, 2) o-Chloranilin gibt das Gleiche, 3) m-Chloranilin gibt p-Dichloranilin und (a)-o-Dichloranilin. — **Nitrodichloraniline** wurden dargestellt durch Erhitzen isomerer Nitrotrichlorbenzole mit Ammoniak. 1) *(s)-Nitro-(a)-trichlorbenzol*, $C^6H^2\overset{1}{Cl}\overset{3}{Cl}\overset{4}{Cl}\overset{6}{NO^2}$ gibt *Dichlornitroanilin*, $C^6H^2\overset{1}{NH^2}\overset{3}{Cl}\overset{4}{Cl}\overset{6}{NO^2}$, rothe Nadeln; Schmp. 171°; beim Nitriren von (a)-o-Dichloranilin entstehend, gelbe Nadeln, Schmp. 175°. Gibt mit Aethylnitrit (a)-Nitro-o-dichlorbenzol, $C^6H^3\overset{1}{Cl}\overset{2}{Cl}\overset{4}{NO^2}$, Schmp. 43°. 2) *(v)-Nitro-(v)-trichlorbenzol* $C^6H^2\overset{1}{Cl}\overset{2}{Cl}\overset{3}{Cl}\overset{4}{NO^2}$, gibt *Dichlornitroanilin*, $C^6H^2\overset{1}{Cl}\overset{2}{Cl}\overset{3}{NH^2}\overset{4}{NO^2}$, Schmp. 162—163°; gibt mit Aethyl-

nitrit (a)-Nitro-o-dichlorbenzol, $C^6H^3\overset{1}{Cl}\overset{2}{Cl}\overset{4}{N}O^2$. 3) *Nitro-(s)-trichlor-benzol*, $C^6H^2\overset{1}{Cl}\overset{2}{N}O^2\overset{3}{Cl}\overset{5}{Cl}$, gibt *Nitrochlorphenylendiamin*, $C^6H^2\overset{1}{N}H^2\overset{2}{N}O^2\overset{3}{N}H^2\overset{5}{Cl}$. 4) Die Nitrirung des Acet-p-dichloranilins gab zwei Acetverbindungen: a) Acet-(v)-nitro-p-dichloranilin, Schmp. 204 bis 205°, woraus durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure das *(v)-Nitro-p-dichloranilin*, $C^6H^2\overset{1}{N}H^2\overset{2}{N}O^2\overset{3}{Cl}\overset{6}{Cl}$, Schmp. 67—68° (gab bei Ersatz von NH^2 durch Cl (v)-Nitro-a-trichlorbenzol, $C^6H^2\overset{1}{Cl}\overset{2}{N}O^2\overset{3}{Cl}\overset{6}{Cl}$ Schmp. 88—89°, welches in das entsprechenden Trichloranilin und schliesslich in v-Tetrachlorbenzol, $C^6H^2\overset{1}{Cl}\overset{2}{Cl}\overset{3}{Cl}\overset{4}{Cl}$, Schmp. 45°, übergeführt wurde) [wahrscheinlich ist dieses Nitrodichloranilin identischer mit demjenigen, welches Körner beim Erhitzen von β-Dinitrodichlorbenzol (aus p-Dichlorbenzol dargestellt) mit alkol. NH^3 erhalten hat]; 6) Acet-(s)-nitro-p-dichloranilin, Schmp. 145—146°, welches mit wässerigem Ammoniak erhitzt *(s)-Nitro-p-dichloranilin*, $C^6H^2\overset{1}{N}H^2\overset{3}{Cl}\overset{4}{N}O^2\overset{6}{Cl}$, Schmp. 153° gibt. Als man die Acetverdung durch Erhitzen mit conc. Salzsäure verseifen wollte, entstand gewöhnliches *(s)-Tetrachlorbenzol*, Schmp. 137°. Durch Elimination des NH^2 aus der Base erhielt man Nitro-p-dichlorbenzol, Schmp. 55°, durch Ersatz von NH^2 durch Cl aber *(s)-Nitro-(a)-trichlorbenzol*, Schmp. 58°, (neben wenig Tetrachlorbenzol). 5) Die Nitrirung des (a)-o-Dichloranilins als Acetverbindung gab die Acetverbindung zweier Nitrodichloraniline und eines Dinitrodichloranilins: a) *(s)-Nitro-(a)-o-dichloranilin*, $C^6H^2\overset{1}{N}H^2\overset{3}{Cl}\overset{4}{Cl}\overset{6}{N}O^2$, aus der Acetverbindung durch conc. Schwefelsäure; Schmp. 175° (siehe oben); Acetverbindung, Schmp. 123—124°. b) *(v)-Nitro-(a)-o-Dichloranilin*, $C^6H^2\overset{1}{N}H^2\overset{2(?)}{N}O^2\overset{3}{Cl}\overset{4}{Cl}$, Schmp. 95—96°; Acetverbindung, Schmp. 152 bis 153°; c) *Dinitrodichloranilin*, $C^6H\overset{1}{N}H^2\overset{2}{N}O^2\overset{3}{Cl}\overset{4}{Cl}\overset{6(?)}{N}O^2$, Schmp. 127—128°; Acetverbindung, Schmp. 245—246°. 6) Die Nitrirung des (s)-m-Dichloranilins als Acetverbindung gab die Acetverbindungen zweier Nitrodichloraniline: a) *p-Nitro-(s)-m-dichloranilin*, Schmp. 170—171°; Acetverbindung Schmp. 222°; gibt mit Aethylnitrit *(v)-Nitro-m-dichlorbenzol*, $C^6H^3\overset{1}{Cl}\overset{2}{N}O^2\overset{3}{Cl}$, Schmp. 71°; b) *o-Nitro-(s)-m-dichloranilin*, Schmp. 79°; Acetverbindung Schmp. 138 bis 139°; gibt mit Aethylnitrit *(a)-Nitro-m-dichlorbenzol*, $C^6H^3\overset{1}{Cl}\overset{3}{Cl}\overset{4}{N}O^2$, Schmp. 33°. — **Trichloraniline.** 1) *Gewöhnliches (s)-Tri-*

chloranilin. $C^6H^2\overset{1}{N}H^2\overset{2}{Cl}\overset{4}{Cl}\overset{6}{Cl}$, Schmp. 77,5°, Sdp. 262° (Th. i. D.) bei 746 Mm.; Acetverbindung Schmp. 204°. (Darstellung aus Acetanilid und Chlor; Anilin, Essigsäure und Chlor; Acetanilid, Essigsäure und Chlor wird genau beschrieben). 2) *(s)-(a)-Trichloranilin,* $C^6H^2\overset{1}{N}H^2\overset{2}{Cl}\overset{4}{Cl}\overset{5}{Cl}$, Schmp. 95 bis 96°, Sdp. 270°; Acetverbindung Schmp. 184—185°; (Darstellung aus p-Dichlorbenzol beschrieben; Bildung beim Chloriren von p-Dichloranilin, (a)-o-Dichloranilin und m-Chloranilin, in den beiden letzten Reactionen neben (v)-Trichloranilin) ersetzt man in der Base NH^2 durch Cl so entsteht gewöhnliches *(s)-Tetrachlorbenzol.* 3) *(v)-Trichloranilin,* C^6H^2 $\overset{1}{N}H^2\overset{2}{Cl}\overset{3}{Cl}\overset{4}{Cl}$, entsteht beim Chloriren von (a)-o-Dichloranilin und m-Chloranilin neben (s)-(a)-Trichloranilin, und wird dargestellt durch Einleiten von Chlor in m-Chloracetanilid in Essigsäure. Schmp. 67,5°; Sdp. 292° (Th. i. D.) bei 774 Mm. Bei Ersatz von NH^2 durch Cl entsteht *v-Tetrachlorbenzol,* Schmp. 45°. Acetverbindung Schmp. 120—122°. — Ein **Nitrotrichloranilin** entsteht als Acetverbindung beim Nitriren der Acetverbindung des (s)-(a)-Trichloranilins. Die Acetverbindung schmilzt bei 193°, die freie Base bei 124°. Ein isomeres Product aus (s)-Trichloranilin zu erhalten gelang nicht, denn die Acetverbindung dieser Base wurde entweder von Salpetersäure gar nicht angegriffen oder vollkommen zerstört. — **Tetrachloraniline.** 1) *(a)-Tetrachloranilin,* $C^6H\overset{1}{N}H^2\overset{2}{Cl}\overset{3}{Cl}\overset{4}{Cl}\overset{6}{Cl}$, aus dem chlorreichsten Produkte der Einwirkung von Chlor auf Nitrobenzol erhalten, Schmp. 88°; Acetverbindung Schmp. 173—174°. Diese Acetverbindung entsteht auch wenn man das Gemenge von Dichloranilinen, wie es aus dem Einwirkungsproduct von Chlor auf Nitrobenzol erhalten wird, acetylirt und in Essigsäure mit Chlor behandelt. 2) *(v)-Tetrachloranilin,* $C^6H\overset{1}{N}H^2\overset{2}{Cl}\overset{3}{Cl}\overset{4}{Cl}\overset{5}{Cl}$, aus *Nitro-(v)-tetrachlorbenzol* (Schmp. 64,5°), Nadeln, Schmp. 118°. 3) *s-Tetrachloranilin,* $C^6H\overset{1}{N}H^2\overset{2}{Cl}\overset{3}{Cl}\overset{5}{Cl}\overset{6}{Cl}$, entsteht nach Lesimple aus *Nitro-(s)-tetrachlorbenzol* (Schmp. 90°).

Das von Weber [1]) aus **Dimethylanilin** und Brom erhaltene *Bromdimethylanilin* (Schmp. 55°) ist nicht wie W. angab, eine m-Verbindung, sondern nach C. Wurster und A. Scheibe [2]) p-Bromdimethylanilin. C. Wurster und A. Beran [3]) stellten es

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 246; 1877, 286.
2) Berl. Ber. **12**, 1816.
3) Berl. Ber. **12**, 1820.

aus p-Bromanilin durch Behandeln mit CH^3J und Zersetzen des bei 185° schmelzenden Jodmethylats $C^6H^4BrN(CH^3)^3J$ dar. Nach C. W. und A. Sch. geht es bei Einwirkung von Natriumnitrit auf seine salzsaure Lösung z. Th. in p-Nitrodimethylanilin, z. Th. in *p-Brommonomethylnitrosamin*, $C^6H^4BrN\langle{}^{CH^3}_{NO}$ über, Schmp. 74°. Dieses gibt mit Acetanhydrid NO und ein bei 99° schmelzendes *Acetylderivat* des *Brommonomethylanilins*, bei Reduktion mit Zinn- und Salzsäure das *Brommonomethylanilin*, Sdp. 259—260°, Schmp. 11°; gibt beim Erhitzen einen rothen Körper, vielleicht dimethylirtes Fuchsin. Auch bei Einwirkung von Amylnitrit auf Bromdimethylanilin entsteht ein Gemenge von p-Nitrodimethylanilin und p-Brommonomethylnitrosamin. — Das *m-Bromdimethylanilin* haben C. W. und A. Sch. aus m-Bromanilin und CH^3J und Zersetzen des bei 201° schmelzenden Jodmethylats, $C^6H^4BrN(CH^3)^3J$, erhalten, als einen bei 11° schmelzenden, bei 259° (corr.) siedenden Körper. Dieses gibt mit $NaNO^2$ ein Nitrosoderivat, hellgrüne Nadeln, Schmp. 148°.

Nitrosodimethylanilin, Schmp. 85,5°; Krystallbeschreibung von K. Haushofer. Aus Benzol krystallisirt der Nitrosodimethylanilin mit Benzol (C. Wurster und L. Roser [1]). Im Anschluss hieran beschreiben C. W. und L. R. folgende, sehr gut krystallisirende Salze: *Ferrocyanwasserstoffsaures Nitrosodimethylanilin*, $(C^8H^{10}N^2O)^2H^4FeCy^6+H^2O$. *Ferricyanwasserstoffsaures Nitrosodimethylanilin*, $(C^8H^{10}N^2O)^6H^6Fe^2Cy^{12}+5H^2O$. *Ferrocyanwasserstoffsaures Nitrosodimethyl-m-toluidin*, $(C^9H^{12}N^2O)^2H^4FeCy^6+H^2O$. *Ferricyanwasserstoffsaures Nitrosodimethyl-m-toluidin*, $(C^9H^{12}N^2O)^4H^6Fe^2Cy^{12}+4H^2O$. *Ferrocyanwasserstoffsaures Bromdimethylanilin*, $(C^8H^{10}NBr)^2H^4FeCy^6+2H^2O$. *Ferricyanwasserstoffsaures Bromdimethylanilin*, $(C^8H^{10}NBr)^4H^6Fe^2Cy^{12}+5H^2O$. *Ferrocyanwasserstoffsaures Bromdimethyl-m-toluidin*, $(C^9H^{12}NBr)^2H^4FeCy^6+4H^2O$. *Ferricyanwasserstoffsaures Bromdimethyl-m-toluidin*, $(C^9H^{12}NBr)^4H^6Fe^2Cy^{12}+9H^2O$. *Ferrocyanwasserstoffsaures Dimethyl-o-toluidin*, $(C^9H^{13}N)^2H^4FeCy^6$. *Ferricyanwasserstoffsaures Dimethyl-o-toluidin*, $(C^9H^{13}N)^4H^6Fe^2Cy^{12}+9H^2O$. *Ferrocyanwasserstoffsaures Dimethyl-m-toluidin*, $(C^9H^{13}N)^2H^4FeCy^6+2H^2O$. *Ferricyanwasserstoffsaures Dimethyl-m-toluidin*, $(C^9H^{13}N)^4H^6Fe^2Cy^{12}+3H^2O$. *Ferrocyanwasserstoffsaures Dimethyl-p-toluidin*, $(C^9H^{13}N)^2H^4FeCy^6+H^2O$. *Ferricyanwasserstoffsaures Dimethyl-p-toluidin*, $(C^9H^{13}N)^4H^6Fe^2Cy^{12}+5H^2O$. *Ferro-*

1) Berl. Ber. 12, 1822.

cyanwasserstoffsaures Tetramethyl-m-phenylendiamin, $(C^{10}H^{16}N^2)^2$ $H^4FeCy^6 + H^2O$. *Ferrocyanwasserstoffsaures Tetramethyl-p-phenylendiamin*, $(C^{10}H^{16}N^2)H^4FeCy^6$.

Durch Erhitzen von 1 Thl. Nitrosodimethylanilinchlorhydrat mit 2 Thln. Dimethylanilin, in zugeschmolzenen Röhren auf 180° hat Ch. Gundelach [1]) einen *blauen* und einen *rothen Farbstoff* erhalten. Er trennt dieselben, indem er das Product in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser löst und die Lösung durch kohlensaures Natrium neutralisirt; der grössere Theil des blauen Farbstoffs wird gefällt, während der rothe Farbstoff nach erneutem Ansäuren der Flüssigkeit dieser durch Schütteln mit Amylalkohol oder Chloroform entzogen wird. Pabst [2]) erinnert daran, dass er in Gemeinschaft mit Girard und Dietz Nitrosodimethylanilin auf verschiedene aromatische Verbindungen hat reagiren lassen. Mit Anilin und dessen Methylderivaten, erhielt er schon bei Wasserbadhitze Farbstoffe, welche in die Klasse der *Induline* und *Safranine* gehören.

Nitrodimethylanilin aus Dimethylanilin durch Nitriren, nach Weber [3]), und durch Oxydation aus Nitrosodimethylanilin durch $KMnO^4$, schmilzt nach C. Wurster [4]) bei 162°. Es löst sich in conc. Salzsäure, wird aber durch H^2O wieder gefällt; gibt auch kein Chloroplatinat. Demnach sind ältere Angaben von Schraube [5]) zu corrigiren.

Pentanitrodimethylanilin erhielten W. Michler, Fr. Salathé [6]) und Karl Meyer [7]) bei Einwirkung rauchender Salpetersäure auf α- und β-Naphtyldimethylamidophenylsulfon und auf Diphenyldimethylamidosulfon. Dasselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 127° schmelzende Krystalle; verpufft auf Platinblech erhitzt. Liefert bei Reduction kein definirbares Product.

Als **Dioxydidimethylanilin**, $C^6H^4N(CH^3)^2{-}O{-}O{-}C^6H^4N(CH^3)^2$, bezeichnen Hanimann und Hanhart [8]) eine bei Einwirkung ammoniakalischer Silberlösung auf Dithiodimethylanilin [9]) entstehende, krystallisirende, bei 90,4° schmelzende, noch deutlich basische Substanz.

Aethylendiphenyldiamin siehe pag. 232.

Durch Einwirkung von Eisenchlorid auf **o-Diamidobenzol** ent-

1) Bull. soc. chim. **32**, 483.
2) Bull. soc. chim. **32**, 483.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 287.
4) Berl. Ber. **12**, 528.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 247.
6) Berl. Ber. **12**, 1789.
7) Berl. Ber. **12**, 1791.
8) Berl. Ber. **12**, 681.
9) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 286.

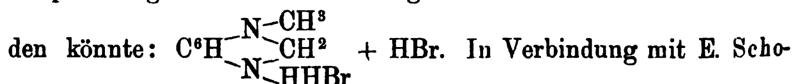
steht nach Ch. Rudolph [1]) das salzsaure Salz einer Base $C^{24}H^{18}N^6O$. Der Chlorhydrat ist $C^{24}H^{18}N^6O\ 2HCl + 5H^2O$, das Sulfat $C^{24}H^{18}N^6O\ H^2SO^4 + 3H^2O$.

m-Phenylendiamin geht nach C. Wurster und H. F. Morley [2]) beim Erhitzen mit Methylalkohol und Salzsäure in *Tetramethyl-m-phenylendiamin* über; ölförmig; Sdp. 256°. Chlorhydrat, $C^{10}H^{16}N^2\ 2HCl + 2H^2O$, wohlausgebildete, messbare Krystalle. Die Base gibt mit CH^3J unter Wärmeentwicklung die Verbindung $C^{10}H^{16}N^2CH^3J$, welche mit 1 Mol. H^2O in grossen, schönausgebildeten, messbaren Krystallen erhalten wird. Das Jodmethylat schmilzt bei 192° und zerfällt dabei in CH^3J und Tetramethyl-m-phenylendiamin; es ist basisch und bildet mit Säuren Salze. Die salzsaure Lösung des Tetramethyl-m-phenylendiamins gibt mit Brom keine Farbenerscheinung; die Farbe des Broms verschwindet; setzt man so lange Brom zu bis dies nicht mehr geschieht, so erstarrt nach einiger Zeit die Masse krystallinisch zu dem Chlorhydrat eines *Dibromtetramethyl-m-phenylendiamin*, $C^{10}H^{14}Br^2N^2\ 2HCl$. Die freie Base ist ölförmig, nicht unzersetzt destillirbar. Salpetersäure erzeugt aus dem Tetramethyl-m-phenylendiamin in Eisessig, krystallinisches, bei 132° schmelzendes *Nitrosamin des Trinitrotetramethyl-m-phenylendiamins*, $C^6H(NO^3)^3\begin{smallmatrix}-N(CH^3)^2\\ -N(CH^3)NO\end{smallmatrix}$.

Dimethyl-p-phenylendiamin, $C^6H^4\begin{smallmatrix}NH^2\\ N(CH^3)^2\end{smallmatrix}$, hat C. Wurster [3]) sowohl durch Reduction von Nitrosodimethylanilin, als auch aus Weber's [4]) Nitrodimethylanilin durch Zinn und Salzsäure dargestellt. Das erste Verfahren ist das bessere. C. W. corrigirt ältere Angaben von Schraube [5]) und von Weber über das Dimethyl-p-phenylendiamin. Nach C. W. bildet die Base, aus warm gesättigten Lösungen erhalten, lange, weisse Nadeln; beim Verdunsten der Lösung in Ligroïn erhält man kurze, dicke Prismen mit ausgebildeter Basis. Die Base zeigt leicht Ueberschmelzungserscheinungen; Schmp. 41°; Sdp. 257° (Th. i. D.); das Destillat ist anfangs farblos, da die Luft jedoch die warme, flüssige Base rasch gelb färbt, so ist es besser im Wasserstoffstrom zu destilliren. Die Base ist leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, etwas weniger in Aether; mit Wasserdämpfen

1) Berl. Ber. 12, 2211.
2) Berl. Ber. 12, 1814.
3) Berl. Ber. 12, 522.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 287.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 247.

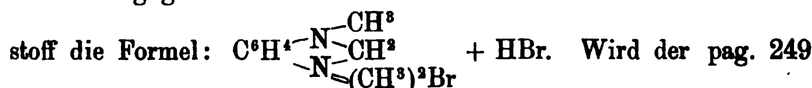
wenig flüchtig. Salze sind leicht löslich. Sulfat, schöne, weisse Blättchen. *Acetverbindung* Blättchen oder Nädelchen; Schmp. 130°; Sdp. 355°, wobei theilweise Zersetzung. Die Lösungen des Dimethyl-p-phenylendiamins werden durch verdünnte Oxydationsmittel prachtvoll roth gefärbt, besonders schön durch Brom in Eisessig, Jod, Chlorkalk, Chromsäure, Eisenchlorid, N^2O^3; schweflige Säure bringt die rothe Farbe zum Verschwinden. Jodmethyl verwandelt die Base in das *Jodmethylat des Tetramethyl-p-phenylendiamins*, $C^6H^4[N(CH^3)^2]^2CH^3J$, welches weisse, silberglänzende Blättchen, bei 270° noch nicht schmelzend darstellt. Durch Erhitzen mit Salzsäure und Methylalkohol erhält man leicht das *Tetramethyl-p-phenylendiamin*, $C^6H^4[N(CH^3)^2]^2$; dieses bildet glänzende, weisse oder schwach gelbgefärbte Blättchen; Schmp. 57°; Sdp. 260° (Th. i. D.). Chlorhydrat weisse Krystalle; Chloroplatinat, $C^{10}H^{14}N^2(HCl)^2PtCl^4$, gelbes Krystallpulver; Sulfat perlmutterglänzende Blättchen. Oxydationsmittel färben die Lösung intensiv blauviolett. Ueber die Einwirkung von Dimethyl-p-phenylendiamin auf Oxaläther siehe pag. 249. Nach C. Wurster und R. Sendtner [1]) ist der bei Einwirkung von Brom in Eisessig auf Dimethyl-p-phenylendiamin entstehende Körper ein *Farbstoff*, nach der Formel $C^8H^{11}N^2Br$ zusammengesetzt. Die Lösung des Farbstoffs wird durch schweflige Säure entfärbt; Stehen an der Luft, sowie Zusatz schwacher Oxydationsmittel rufen die rothe Farbe wieder hervor. Später gibt C. Wurster [2]) an, dass der rothe Farbstoff sich leichter als Ferrocyanverbindung erhalten lasse, wenn die sehr conc. saure Lösung des schwefelsauren Diamins mit einer conc. Lösung von Ferricyankalium zusammengebracht wird; das im Wasser mit rother Farbe etwas lösliche Salz bildet glänzende, dunkelgrüne Nädelchen, die sich ohne Zersetzung trocknen lassen. Der rothe Farbstoff scheint nur in Verbindung mit einer Säure beständig zu sein; denn auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge zu der wässerigen Lösung des rothen Farbstoffs entsteht das freie Dimethyl-p-phenylendiamin, nebenbei entstehen braune Azokörper. Durch Reductionsmittel, sogar schon durch Alkohol wird es glatt in die ursprüngliche Base verwandelt. C. W. ist der Ansicht, dass die Constitution des rothen Körpers möglicherweise durch folgende Formel veranschaulicht wer-


den könnte: $C^6H \begin{cases} N \begin{cases} CH^3 \\ CH^2 \end{cases} \\ N{-}HHBr \end{cases}$ + HBr. In Verbindung mit E. Scho-

1) Berl. Ber. **12**, 1803.

2) Berl. Ber. **12**, 2071.

big hat C. Wurster[1]) die Oxydation des Tetramethyl-p-phenylendiamins untersucht. Brom in Eisessig bildet einen *blauen Farbstoff,* der in mikroskopischen, verfilzten Nadeln krystallisirt, sich in Wasser und Alkohol mit intensiv blauer Farbe löst und leicht zersetzlich ist. Besser lässt sich ein analysirbarer Körper durch Zusatz von Ferricyankalium zu einer Lösung von Tetramethyl-p-phenylendiaminsulfat darstellen; es fallen dann metallisch glänzende, blau gefärbte Nädelchen aus. Die Verbindung ist das Ferrocyanid einer Base und hat die Formel $C^{10}H^{14}N^2\,H^4FeCy^6$. In seiner späteren Mittheilung gibt C. W. dem durch Brom entstehenden blauen Farb-



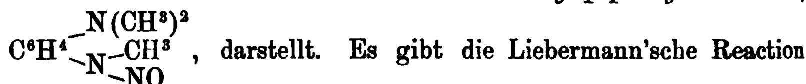
stoff die Formel: $C^6H^4 \begin{matrix} N \begin{matrix} -CH^3 \\ -CH^2 \end{matrix} \\ N \lessgtr (CH^3)^2Br \end{matrix}$ + HBr. Wird der pag. 249 beschriebene *Dimethyl-p-phenylendiaminoxaminsäureäthyläther* mit schwachen Oxydationsmitteln behandelt, so bildet sich eine fuchsinrothe Lösung, die sich jedoch nach kurzem Stehen an der Luft wieder entfärbt. Salpetrige Säure zersetzt den Aether sehr leicht



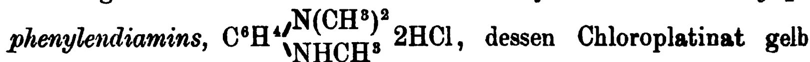
und erzeugt ein *Nitroproduct des Aethers,* $C^6H^3 \begin{matrix} -N(CH^3)^2 \\ -NO^2 \\ -NH_CO_COOC^2H^5 \end{matrix}$, welches aus heissem Eisessig umkrystallisirt schöne rothe Nadeln, Schmp. 152°, bildet. Zinn und Salzsäure reduciren den Körper leicht und es entsteht *Dimethyltriamidobenzol,* $C^6H^3(NH^2)^2N(CH^3)^2$, ein bei 298° ohne Zersetzung siedendes Oel. Gegen Luft ist diese Base sehr empfindlich; sie färbt sich sofort dunkelblau; beim längeren Stehen erstarrt die Base krystallinisch und lässt sich dann aus Ligroïn umkrystallisiren; asbestähnliche Nadeln; Schmp. 42—44°. Acetanhydrid erzeugt ein Monacetylderivat, aus Wasser in messbaren Krystallen anschiessend, ebenso aus Benzol; diese Krystalle beginnen bei 82° zu schmelzen, erstarren wieder gegen 200° und schmelzen abermals völlig klar bei 153°. Die gleiche Base entsteht bei Reduction des von Mertens[2]) durch Nitriren von Dimethylanilin erhaltenen, bei 87° schmelzenden *Dinitrodimethylanilins* mit Zinn und Salzsäure. Da dieses Dinitrodimethylanilin beim Kochen mit Natronlauge in Dimethylamin und bei 114° schmelzendes *Dinitrophenol,* $C^6H^3\overset{1}{O}H\overset{2}{N}O^2\overset{4}{N}O^2$, zersetzt wird, so kommt dem Dimethyltriamidobenzol die Formel $C^6H^3\overset{1}{N}(CH^3)^2\overset{2}{N}H^2\overset{4}{N}H^2$ zu. (Vrff. geben die Formel $C^6H^3\overset{1}{N}(CH^3)^2\overset{3}{N}H^2\overset{4}{N}H^2$ an) [C. Wurster u. R.

1) Berl. Ber. **12**, 1807. 2) Berl. Ber. **10**, 763; 995.

Sendtner]. — Versetzt man nach C. Wurster u. E. Schobig eine Lösung von *Tetramethyl-p-phenylendiamin* in Eisessig mit Natriumnitrit, so entsteht eine tief blaue Lösung. Die Isolirung des Farbstoffs ist jedoch nicht möglich; bei Zusatz von mehr $NaNO^2$ entfärbt sich die Lösung; Na^2CO^3 fällt dann einen grauen, voluminösen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Benzol oder kochendem Wasser das *Nitrosamin des Trimethyl-p-phenylendiamins*,



$C^6H^4\langle^{N(CH^3)^2}_{N\langle^{CH^3}_{NO}}$, darstellt. Es gibt die Liebermann'sche Reaction auf Nitrosoverbindungen, ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und krystallisirt daraus in glänzenden, grünlichgelben Blättchen, die bei 98—99° schmelzen, leicht löslich sind in Benzol, Chloroform und Aether und daraus in silberglänzenden Blättchen oder breiten Tafeln erhalten werden. Die Verbindung ist basisch, löst sich leicht in conc. Säuren, durch Alkalien wird sie aus saurer Lösung in weissen, krystallinischen Blättchen niedergeschlagen. Conc. Salzsäure zersetzt die Verbindung unter Entwicklung von NO; es entsteht das Chlorhydrat des *Trimethyl-p-phenylendiamins*,



$C^6H^4\langle^{N(CH^3)^2}_{NHCH^3}$ 2HCl, dessen Chloroplatinat gelb und krystallinisch ist. Besser gelingt die Darstellung dieser Base durch Reduction des Nitrosamins mit Zinn und Salzsäure. Die Base ist ölförmig; Sdp. 265°. Acetylderivat krystallisirt aus Wasser in Prismen (wasserhaltig, Schmp. 78°), aus conc. Alkohol in langen Nadeln, aus Ligroïn in feinen Nädelchen; Schmp. 95°. Natriumnitrit verwandelt die Base in essigsaurer Lösung in das Nitrosamin. — Neben diesem Nitrosamin entsteht aus Tetramethyl-p-phenylendiamin noch das *Nitrosamin des Nitrotrimethyl-p-phenylendiamins*,



$C^6H^3NO^2\langle^{N(CH^3)^2}_{NH\langle^{CH^2}_{NO}}$, welches, aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt, bei 87° schmilzt. Das Chlorplatinat hat die Formel $(C^9H^{12}N^4O^3 HCl)^2PtCl^4$. Das gleiche Nitronitrosoproduct erhält man aus dem vorigen Nitrosamin in Eisessig bei Einwirkung von $NaNO^2$. Mit Säuren erhitzt spaltet das Nitronitrosamin NO ab; Acetanhydrid gibt dabei eine bei 210° schmelzende Acetverbindung. Das Nitronitrosamin zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer löslich in Aether und Ligroïn. Aus Essigsäure erhält man es in schönen, dunkelrothen Nadeln, ebenso aus Alkohol. Wird es durch Zinn

und Salzsäure reducirt, so liefert es *Trimethyltriamidobenzol*, $C^6H^3\begin{matrix} N(CH^3)^2 \\ NHCH^3 \\ NH^2 \end{matrix}$, welches bei 90° schmilzt und bei 294° siedet. Chlorostannat, $C^9H^{15}N^32HCl + 2SnCl^2$, krystallisirt in weissen Nadeln. Diacetylderivat, $C^9H^{13}N^3(C^2H^3O)^2$, weisse Blättchen; Schmp. 184°. Ein drittes bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethyl-p-phenylendiamin entstehendes Product schmilzt bei 66°; ist noch nicht näher untersucht.

Beim Vermischen einer wässerigen Lösung von *p-Phenylendiamin* mit Chlorkalklösung (auf 1 Mol. $C^6H^8N^2$ 3 Mol. Cl^2) erhielt A. Krause[1]) einen aus gelblich weissen Nädelchen bestehenden Niederschlag einer Chlorverbindung $C^6H^4N^2Cl^2$. Der Körper ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in kochendem ziemlich schwer und krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, weissen Nadeln. Riecht aromatisch, brennt auf der Haut; wenn langsam erhitzt verpufft er bei 124°; rasch erhitzt schmilzt er und erstarrt wieder krystallinisch. Zinnchlorür verwandelt die Verbindung glatt und quantitativ in p-Phenylendiamin; ebenso wird er durch Natriumamalgam, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff reducirt. A. K. gibt ihm die Formel $C^6H^2Cl^2\langle\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\rangle$ oder $C^6H^2Cl^2\langle\begin{matrix} NH^2NH^2 \\ N = N \end{matrix}\rangle C^6H^2Cl^2$. Bromwasser scheint mit p-Phenylendiamin einen analogen, bei 86° schmelzenden Bromkörper zu erzeugen. Wird die Chlorverbindung mit Salzsäure spec. Gew. 1,2 übergossen, so entsteht, neben Salmiak, ein aus Alkohol in hellröthlichen, weichen, biegsamen Nadeln krystallisirender Körper $C^6H^6N^2Cl^4$; Schmp. 218°. In Wasser und Salzsäure fast unlöslich. Zinnchlorürlösung ist ohne Einwirkung. Aehnlich wie HCl scheint HBr auf die Verbindung $C^6H^4Cl^2N^2$ einzuwirken; HJ dagegen wird hauptsächlich unter Abscheidung von Jod zersetzt. Trockene Salzsäure wirkt anders als wässerige; das Product ist nicht genau untersucht. Von HNO^3 wird die Chlorverbindung $C^6H^4Cl^2N^2$ in Chloranil überführt. Ein sehr reines *Chloranil* erhält man auch, wenn man in Eisessig gelöstes p-Phenyldiamin einige Zeit mit Chlor behandelt. Bei unvollkommener Einwirkung erhält man neben Chloranil noch fast schwarze, im durchfallenden Lichte violette Nadeln, wahrscheinlich Tetra- oder Hexachlorchinhydron. Wird die Chlorverbindung $C^6H^4Cl^2N^2$ in verdünntem Eisessig gelöst mit Brom auf 100° erwärmt, so ent-

1) Berl. Ber. 12, 47.

steht *Dichlordibromchinon*, $C^6Cl^2Br^2O^2$, nach der Gleichung: $C^6H^4Cl^2N^2 + 4Br + 2H^2O = 2NH^4Br + C^6Cl^2Br^2O^2$. Das Dichlordibromchinon krystallisirt aus Eisessig in bronzefarbigen, rhombischen Blättchen, schmilzt sehr hoch und verflüchtigt sich bei 200°. Zinnchlorür reducirt es zu *Dichlordibromhydrochinon*, $C^6H^2Cl^2Br^2O^2$, breite, flache Nadeln; Schmp. 230° (uncorr.). Wird Dichlordibromchinon mit Natronlauge behandelt, so entsteht das Natriumsalz einer *Chlorbromanilsäure*, welche man daraus durch Salzsäure als mennigrothes Pulver, oder als hellrothe, glimmerartige Blättchen abscheiden kann. Die Säure hat die Formel $C^6ClBrO^2(OH)^2 + H^2O$; sie sublimirt bei hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Zinnchlorür reducirt sie unter Bildung einer Hydroverbindung.

A. Koch [1]) hat *schwefelhaltige Farbstoffe* aus *p-Amidodimethylanilin und p-Phenylendiamin* beschrieben. Indem er nach der Vorschrift eines Patentes [2]) arbeitete erhielt er aus p-Amidodimethylanilin durch succesive Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid einen blauen und einen rothen Farbstoff. Der blaue Farbstoff konnte durch Chlorzink gefällt werden, der rothe blieb in Lösung. Löst man den, den blauen Farbstoff enthaltenden Chlorzinkniederschlag in Wasser und setzt conc. Salzsäure zu, so scheiden sich nach längerer Zeit kleine, dunkelblaue Blättchen ab, die auf der schmalen Seite intensiven Metallglanz besitzen. Die Krystalle haben eine Zusammensetzung entsprechend $C^{16}H^{18}N^4SHCl + 1^1/_2$ oder $4H^2O$. Der Krystallwassergehalt wechselt unter noch unbekannten Bedingungen; bei 110° verlieren die Krystalle ihr Wasser vollkommen. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; reducirende Agentien wie H^2S oder $Na^2S^2O^3$ entfärben die Lösung, schwache Oxydationsmittel stellen die ursprüngliche Farbe wieder her. $ZnCl^2$, $HgCl^2$ oder $K^2Cr^2O^7$ erzeugen Farbstoffniederschläge, welche von viel Wasser wieder gelöst werden. Kali- und Natronlauge bewirken voluminöse dunkelblaue Niederschläge; Ammoniak erzeugt keine Fällung. Destillirt man den Farbstoff mit Kali, so geht er bei ziemlich hoher Temperatur mit den entweichenden Wasserdämpfen und in diesen gelöst als schwachgelbgefärbte Substanz über, die noch im Kühlrohr bei der Berührung mit Luft in die blaue Lösung der Base zurückverwandelt wird. Eine wässerige, ammoniakalische Lösung des blauen Farbstoffs, mit Schwefelwasserstoff behandelt, wird ebenfalls unter Ab-

1) Berl. Ber. **12**, 592; 2069.

2) Berl. Ber. **11**, 1705; D. P. Nr. 1886 v. 15. Dec. 77.

scheidung eines gelblichen, flockigen Körpers entfärbt. Derselbe geht beim Liegen an der Luft allmählig wieder in die freie Base über, welche aus heissem Wasser in grünen, metallglänzenden Nadeln krystallisirt. Der rothe Farbstoff krystallisirt nach dem Verdampfen der durch Chlorzink von blauem Farbstoff befreiten Lösung in kleinen, grünen, metallglänzenden Blättchen oder moosartigen Nadeln aus. Es entspricht der Formel: $C^{16}H^{18}N^4S^4\ 2HCl + ZnCl^2 + 2H^2O$. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Durch Alkalien wird ihre Lösung entfärbt; Salzsäure stellt dann die ursprüngliche Färbung nicht wieder her. Säuren verändern die Färbung der Lösung nicht. Quecksilberchlorid fällt aus der rothen Lösung eine Doppelverbindung in schönen dunkeln Nadeln aus. Wolle färbe der rothe Farbstoff nicht. Die Verbindungen entstehen nach folgenden Gleichungen: die blaue Verbindung: $2C^8H^{12}N^2 + H^2S + 2O^2 = C^{16}H^{18}N^4S + 4H^2O$. Die rothe Verbindung: $2C^8H^{12}N^2 + 4H^2S + 7O = C^{16}H^{18}N^4S^4 + 7H^2O$. Durch succesive Behandlung der sauren Lösung von salzsaurem p-Phenylendiamin mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid erhält man einen Farbstoff als salzsaures Salz in Form grün kanthariden-glänzender, oft in einander verschlungener Krystalle, die durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten sind. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol mit schön violetter Farbe löslich; H^2S und $Na^2S^2O^3$ entfärben, Sauerstoff stellt die Farbe wieder her, stärkere Oxydationsmittel zerstören die Verbindung. Säuren, Alkalien und Salze bewirken Fällungen des Farbstoffs. Formel der freien Base $C^{24}H^{20}N^6S^2$; gebildet nach der Gleichung: $4C^6H^8N^2 + 2H^2S + 5O = C^{24}H^{20}N^6S^2 + 2NH^3 + 5H^2O$. Chlorhydrat, $C^{24}H^{20}N^6S^2\ 2HCl + 4H^2O$. Sulfat, $C^{24}H^{20}N^6S^2\ H^2SO^4 + H^2O$, spiessige, grüne, metallglänzende Nadeln. Nitrat, $C^{24}H^{20}N^6S^2\ 2HNO^3 + 4H^2O$, braune Nadeln mit grünem Flächenschimmer. Oxalat, $C^{24}H^{20}N^6S^2\ H^2C^2O^4 + 4H^2O$, dunkelgrüne Nadeln. Chlorzinkdoppelsalz, $C^{24}H^{20}N^6S^2\ 2HCl + ZnCl^2 + H^2O$, rothbraune, grünlich schimmernde, haarfeine Krystalle. Quecksilberchloriddoppelsalz, $C^{24}H^{20}N^6S^2\ 2HCl + HgCl^2$. Die Base gibt mit Acetanhydrid und Natriumacetat eine *Acetverbindung*, $C^{24}H^{16}N^4S^2(NHC^2H^3O)^2$.

Ueber *Amidoderivate des* **Diphenylamins** berichten R. Nietzki und Otto N. Witt[1]). Zunächst beschreiben Verff. genauer die Nitrirung des Diphenylamins und die Trennung der Nitroproducte[2]). Die Reduction der Nitroverbindungen musste mit Essigsäure und

1) Berl. Ber. 12, 1399. 2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 291.

Zinkstaub bewerkstelligt werden. Aus Mononitrodiphenylamin entstand das gleiche *p-Amidodiphenylamin*, welches O. N. Witt auch durch Reduction des Tropaeolin OO durch Zink und verd. Essigsäure erhalten konnte. Die Base krystallisirt in feinen, glänzenden Blättchen; Schmp. 61°. Das Sulfat, $(C^{12}H^{12}N^2)^2H^2SO^4$, krystallisirt aus Wasser in feinen, silberglänzenden Blättchen. Das Acetylderivat bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, schöne, glänzende Blättchen oder Nadeln; Schmp. 158°. Setzt man zu der Lösung eines der Salze dieser Base Eisenchlorid, so entsteht eine rothe Färbung, welche in kurzer Zeit in Grün umschlägt. Bei grösserer Concentration entsteht ein grüner Niederschlag, welcher grosse Aehnlichkeit mit Anilinschwarz zeigt, sich jedoch von diesem dadurch unterscheidet, dass er sich mit carminrother Farbe in conc. Schwefelsäure löst, während Anilinschwarz eine blauviolette Lösung gibt. Bei weiterer Oxydation geht Amidodiphenylamin in Chinon über. Das gelbe Dinitrodiphenylamin gab bei Reduction das von R. N. aus Anilinschwarz [1]) zuerst dargestellte *Diamidodiphenylamin* (Schmp. 158°, nicht 155° wie früher angegeben). Aus dem rothen Dinitrodiphenylamin konnte nur eine ölige Base gewonnen werden. Diese wurde in Acetylderivat $C^{12}H^{13}N^3(C^2H^3O)^2$ übergeführt, etwas röthlich gefärbte Nadeln, Schmp. 203° (uncorr.), welches beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130—150° das Chlorhydrat der Base rein lieferte. Hieraus wurde dann noch das Chloroplatinat, $C^{12}H^{13}N^3(HCl)^2PtCl^4$, in schönen, gelben Nadeln erhalten.

Um **Azobenzol** darzustellen reduciren H. Schmidt und G. Schultz [2]) Nitrobenzol durch alkohol. Kali zu *Azoxybenzol* und destilliren dieses mit Eisenfeile. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird Azoxybenzol der Hauptsache nach in Anilin verwandelt, während Azobenzol neben wenig Anilin *Hydrazobenzol* und aus diesem *α-* und *β-Diamidodiphenyl* liefert. Verff. machen darauf aufmerksam, dass dieses verschiedene Verhalten für die Azoxy- und Azoverbindungen allgemein zu sein scheint und führen einige hierher gehörige Beispiele an. Um sich eine Vorstellung über den Verlauf dieser Reaction zu bilden, scheint nach den Verff. die Annahme gerechtfertigt, dass bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Azoxybenzol nur ein kleiner Theil unter Abspaltung von Sauerstoff und Aufnahme von Wasserstoff reducirt wird, während der Hauptsache nach als Zwischenproduct *Hydrazoxybenzol*, $C^6H^5_NH_O_NH_C^6H^5$, entstehen soll, das aber sogleich in zwei Mol. Anilin

1) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 452. 2) Berl. Ber. 12, 482.

zerfällt. Eine Stütze dieser Ansicht finden Verff. in der Existenz einer von A. W. Hofmann und A. Geyger[1]) aus Chlornitrobenzol und Natrium und durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die zuerst entstandene Natriumverbindung erhaltene Substanz, welcher die Formel $C^6H^4Cl\text{–}N(C^7H^5O)\text{–}O\text{–}N(C^7H^5O)\text{–}C^6H^4Cl$ gegeben wird. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydrazobenzol erhielten Verfasser ein *Diacetylhydrazobenzol*, $C^6H^5\text{–}N(C^2H^3O)\text{–}N(C^2H^3O)\text{–}C^6H^5$, welches aus Alkohol umkrystallisirt, grosse, durchsichtige, etwas gelblich gefärbte Krystalle bildet, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösen und bei 103° schmelzen. Verdünnte Salzsäure zersetzt den Körper nicht, conc. verwandelt ihn beim längeren Kochen in *Benzidin*. Zum Schlusse geben Verff. noch folgende Zusammenstellung um auf einige Beziehungen unter Schmelzpunkten aufmerksam zu machen.

	Nitro-	Azoxy-	Azo-	Hydrazo-	Amido-	Diphenyl-
			derivat.			base.
Benzol	3°	37°	68°	131°	8°	122°
Brom- benzol meta	56	111.5	125.5	107—109	18—18.5	152
Brom- benzol para	127	175	205	130	64	—
Chlor- benzol meta	45	97	101	94	flüssig	163
Chlor- benzol para	83	155—156	183	122	70—71	—

Giesst man eine kalte, wässerige Lösung von **Diazobenzolsulfat** oder -nitrat portionenweise in eine gekühlte Lösung von Cyankalium, so entsteht jedesmal eine orangegelbe Trübung, welche sich bei heftigem Agitiren sehr bald zu feinen Krystallen verdichtet. Die Krystalle dunkeln sehr leicht nach und zersetzen sich unter Schäumen zu schmierigen Massen, wenn man nicht für genügende Kühlung sorgt oder die Lösung des Diazobenzolsalzes zu hastig einträgt. Die Krystalle lassen sich in lauem Alkohol lösen und scheiden sich nach Zusatz von etwas warmem Wasser und nachherigem Erkalten in Form lohbrauner, breiter, derber Prismen aus, die rasch von der Mutterlauge entfernt werden müssen, da sie sich sonst in ein braunes Harz verwandeln. Dieselben schmelzen bei 69° und sind der Formel $C^8H^6N^4 = C^6H^5\text{–}N{=}N\text{–}CN + HCN$ entsprechend zusammengesetzt. Aus *p-Bromdiazobenzolnitrat* wurde auf ähnliche Weise eine bei 127,5° schmelzende Verbindung erhalten, welche annähernd nach der Formel $C^8H^5BrN^4$ zusammengesetzt war. Aus *p-Diazotoluol* entstand die in rothgelben Blättchen oder Nadeln krystallisirende Verbindung $C^9H^8N^4$, Schmp. 77,5° (S. Gabriel[2])).

1) Berl. Ber. 5, 917. 2) Berl. Ber. 12, 1637.

Mit *Ferricyanwasserstoffsäure* und *Nitroprussidwasserstoffsäure gibt Diazobenzol Verbindungen:* $(C^6H^4N^2)^3H^6Fe^2Cy^{12}$ und $(C^6H^4N^2)^2 H^2FeCy^5(NO)+H^2O$, welche beide sehr gut krystallisiren und verhältnissmässig sehr beständig sind. Auch mit *Uebermangansäure* verbinden sich das Diazobenzol und ähnliche Körper zu salzartigen, sehr explosiven Verbindungen (P. Griess [1])).

Phenylsenföl und SO^3, G. Magatti [2]).

Zinnphenylchlorid, $Sn(C^6H^5)^2Cl^2$, wird nach B. Aronheim [3]) durch salpetrige Säure in *Zinntriphenylchlorid*, $Sn(C^6H^5)^3Cl$, übergeführt. Nebenbei entstehen $SnCl^4$ und kleine Mengen von Nitrosobenzol und Zinnoxychlorid.

Beim Nitriren von **Benzolsulfanilid** erhielten W. Michler und G. Blattner [4]) ein bei 210° schmelzendes, in kleinen, schwach gelben Nadeln krystallisirendes *Trinitroproduct*, $C^6H^4(NO^2)SO^2NH[C^6H^3(NO^2)^2]$ oder $C^6H^3(NO^2)^2SO^2NH[C^6H^4(NO^2)]$, neben einer Mischung mehrerer *Nitrobenzolsulfosäuren*. Die aus diesen dargestellten Sulfamide schmolzen bei 191° (o-Nitrobenzolsulfamid) und 161° (m-Nitrobenzolsulfamid).

Aus der Diazoverbindung der Sulfanilsäure hat W. Lenz [5]) die **Fluorbenzolsulfosäure** dargestellt. Die Säure selbst ist noch nicht rein erhalten worden. Das *p-Fluorbenzolsulfochlorid*, $C^6H^4\overset{1}{F}l\overset{4}{S}O^2Cl$, bildet völlig farblose, rhombische Tafeln oder lange, zarte Nadeln; Schmp. 36°; schwer zersetzlich durch Wasser; leicht in Chloroform, Aether und Benzol löslich; riecht intensiv, reizt die Augen heftig. *p-Fluorbenzolsulfamid*, $C^6H^4FlSO^2NH^2$, krystallisirt aus Benzol schön, aus Wasser in rhombischen Platten oder langen, zarten Nadeln; Schmp. 123°; sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Aether und in Weingeist, schwerer in Benzol und in Wasser. Bei dieser Gelegenheit macht Lenz auf die Schmelzpunkte der Chloride der p-Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodbenzolsulfosäure aufmerksam, die sind resp. 36°, 53°, 75° und 86—87°; ebenso die der entsprechenden Amide: 123°, 143—144°, 160—161° und 183°. Aehnliche Regelmässigkeiten weisen die entsprechenden Verbindungen der m- und o-Reihe nicht auf.

Ueber **Sulfanilsäure** und deren Derivate macht Conrad Laar [6]) einige Mittheilungen. Die Säure krystallisirt ausser in den beiden

---

1) Berl. Ber. **12**, 2119.
2) Gaz. ch. it. **9**, 27; s. auch Jahresb. f. r. Ch. 1878, 257.
3) Berl. Ber. **12**, 509.
4) Berl. Ber. **12**, 1167.
5) Berl. Ber. **12**, 580.
6) J. pr. Ch. [2] **20**, 242.

bekannten rhombischen Modificationen mit 1 Mol. H^2O, welche sich durch die Festigkeit, mit der dieses gebunden ist, nicht aber wesentlich krystallographisch unterscheiden, auch in monoklinen Platten mit 3 Mol. H^2O. Es werden von Salzen genau beschrieben: Na-salz + $2H^2O$; K-salz + $1^1/_2$ H^2O; NH^4-salz + $1^1/_2$ H^2O; Ba-salz + $3^1/_2$ H^2O; Cu-salz + $4H^2O$; Ag-salz; Anilinsalz, $C^6H^7N\ 2C^6H^4(NH^2)SO^3H$, mikrokrystallinisch, erleidet in kochender Lösung Dissociation, zersetzt sich aber auch in trockenem Zustand bei 150° unter Abgabe von Anilin und Zurücklassung der freien Säure. Phosphorpentachlorid zersetzt die Sulfanilsäure unter Bildung eines als Phosphanilidsulfonchlorid bezeichneten Körpers; derselbe erhält die Formel $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NHPOCl^2\\SO^2Cl\end{matrix}\right.$; er bildet aus Benzol krystallisirt, kleine körnige, bei 158° schmelzende Massen, sowohl in Aether als auch in heissem Chloroform löslich. Alkohol zersetzt dieses Chlorid und es entsteht ein Aether $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH\text{–}PO\left\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\\SO^2OC^2H^5\end{matrix}\right.$, *Phosphanilidsulfonsäureäther*; durch Wasser aus alkoholischer Lösung als langsam krystallinisch erstarrendes Oel gefällt; längliche, schiefwinklige Blättchen, welche sich zu langen Spiessen an einander fügen; Schmp. 102°; zerfällt beim Erwärmen mit Wasser schliesslich in Alkohol, Phosphorsäure und Sulfanilsäure. Der entsprechende *Methyläther* bildet sich aus dem Chlorid und Methylalkohol; bildet Krystallschüppchen; Schmp. 114°. Aus *dibromsulfanilsaurem* Kalium und PCl^5 und nachheriges Zersetzen der Reactionsmasse mit Alkohol wurde ein in sternförmig gruppirten Nädelchen krystallisirender Körper erhalten, der jedoch nicht auf constanten Schmelzpunkt zu bringen war. Nach der Analyse ist er eine Mischung von geringen Mengen eines *Dibromphosphanilidsulfonsäureäthers*, $C^6H^2Br^2\left\langle\begin{matrix}NH\text{–}PO\left\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\\SO^2OC^2H^5\end{matrix}\right.$, mit viel *Dibromphosphanilidäthersulfonchlorid*, $C^6H^2Br^2\left\langle\begin{matrix}NH\text{–}PO\left\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\\SO^2Cl\end{matrix}\right.$. Der Körper schmilzt bei etwa 170°, ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol. *Dimethylsulfanilsäure*, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}N(CH^3)^2\\SO^3H\end{matrix}\right.$, zersetzt sich beim Erhitzen erst bei 230°; ihr Ba-salz krystallisirt entweder in luftbeständigen Blattnadeln mit 3 Mol., oder in Platten mit 11 Mol. H^2O; letztere Form geht durch Verlust von 8 Mol. H^2O leicht in die erstere über.

Durch successive Behandlung mit PCl^5 und Natriumäthylat erhält man aus dem Kaliumsalz der Dimethylsulfanilsäure den *Dimethylsulfanilsäureäthyläther*, weisse, atlasglänzende Schüppchen; Schmp. 85°; in Benzol, Chloroform und Aceton sehr leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich; auch im kochenden Wasser etwas löslich. Oxydirt man Sulfanilsäure mit übermangansaurem Kalium, so entsteht *azobenzoldisulfosaures Kalium*, $SO^3K_C^6H^4_N{=}N_C^6H^4_SO^3K$, schön rothe, häufig zwillingsartig verwachsene Kryställchen. Zinnchlorür entfärbt die Substanz, offenbar unter Bildung von *Hydrazobenzoldisulfosäure*.

Im weiteren Verlaufe seiner Untersuchungen über **Betaïne** [1]) hat P. Griess [2]) nunmehr auch die *dreifach methylirte Sulfanilsäure* dargestellt. Sulfanilsäure wird in concentrirter wässeriger Kalilauge gelöst, die Lösung darauf mit einer genügenden Menge Methylalkohol verdünnt und dann so lange mit überschüssigem Jodmethyl in der Kälte in Berührung gelassen, »bis durch dasselbe die alkoholische (alkalische?) Reaction der Flüssigkeit nicht mehr aufgehoben wird«. Dann destillirt man den Methylalkohol ab und setzt Jod in Jodwasserstoffsäure gelöst zu, wodurch die Base in Form ihres in goldgrünen Blättchen krystallisirenden Perjodids fast vollständig abgeschieden wird. Dieses Perjodid wird durch Schwefelwasserstoff und Ammoniak zersetzt und aus der wässerigen Flüssigkeit scheidet sich dann nach dem Eindampfen die Base in Krystallen ab. Dieselbe krystallisirt in weissen, glänzenden, vierseitigen Blättchen, welche sehr leicht in heissem und leicht in kaltem Wasser löslich sind. Alkohol löst schwer, Aether gar nicht. Schmeckt schwach bitter und ist neutral. Ihre rationelle Formel ist

$C^6H^4\langle{}^{N}_{SO^3}\rangle(CH^3)^3$. Mit Säuren bildet sie keine einfachen Salze, gibt dagegen ein Chloraurat und ein Chloroplatinat, $[C^6H^4N(CH^3)^3SO^3HCl]^2PtCl^4 + 8H^2O$, gelbrothe, sechsseitige, auch in kaltem Wasser sehr leicht lösliche dünne Tafeln. Die freie Base zersetzt sich beim Erhitzen nicht analog der trimethylirten Amidobenzoësäure, welche in den Methylester der Dimethylamidobenzoësäure übergeht, sondern sie zersetzt sich ohne vorher zu schmelzen, unter Bildung einer schweren öligen Base und mit Hinterlassung von viel Kohle.

Ueber **Nitro-, Amido-** und **Brombenzolsulfosäuren** berichtet L. Spiegelberg [3]). Brombenzol wurde in p-Brombenzolsulfosäure

1) Berl. Ber. **5**, 1036; Jahresber. f. r. Ch. 1873, 312; 1874, 390; 1875, 194.
2) Berl. Ber. **12**, 2116.
3) Ann. Ch. **197**, 257.

verwandelt, diese wurde nitrirt; es entstanden *p-Nitrobrombenzol*, *(a)-Brom-m-dinitrobenzol* und *Nitrobrombenzolsulfosäure*, $C^6H^3\overset{1}{Br}\overset{2}{N}O^2\overset{4}{S}O^3H$; diese Säure wurde durch saure Zinnchlorürlösung reducirt (beste Methode zur Reduction von Nitrosulfosäuren); es entstand *Amidobrombenzolsulfosäure*, $C^6H^3\overset{1}{Br}\overset{2}{N}H^2\overset{4}{S}O^3H + H^2O$, klinorhombische Säulen; Kaliumsalz + H^2O, rhombische Tafeln; Ba-salz + H^2O, zu Büscheln verwachsene Säulen; Ca-salz + $2H^2O$, quadratische Tafeln; Pb-salz, rhombische Säulen. Durch Ersatz von NH^2 durch Br, sowie durch Einwirkung von Brom auf p-brombenzolsulfosaures Silber entsteht *Dibrombenzolsulfosäure*, $C^6H^3\overset{1}{Br}\overset{2}{Br}\overset{4}{S}O^3H + 3H^2O$, feine weisse Nadeln, Schmp. 67,5—68,5°, nach Verlust des Krystallwassers bei 130° Schmp. 66,5—67,5°; Ba-salz + $2H^2O$, glänzende Blätter; Pb-salz + $2H^2O$, concentrisch gruppirte Nadeln; Chlorid, Schmp. 34°; Amid, Schmp. 175°. *Amidodibrombenzolsulfosäure*, $C^6H^2\overset{1}{Br}\overset{2}{N}H^2\overset{4}{S}O^3H\overset{5}{Br}$, aus obiger Amidobrombenzolsulfosäure und Brom, identisch mit der schon früher aus Nitrotribrombenzolsulfosäure, $C^6H\overset{1}{Br}\overset{2}{N}H^2\overset{3}{Br}\overset{4}{S}O^3H\overset{5}{Br}$, dargestellten Säure; K-salz + H^2O, rhombische Tafeln; Ba-salz + $6H^2O$, Nadeln; Pb-salz, Tafeln. Die Säure zersetzt sich beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 225° in Schwefelsäure und Gemenge von gebromten Benzolen und Anilinen. Dieselbe Amidodibrombenzolsulfosäure bildet sich auch bei der Reduction der Nitrobrombenzolsulfosäure durch Zinn und Salzsäure. Durch Elimination von NH^2 entstand daraus *Dibrombenzolsulfosäure*, $C^6H^3\overset{1}{Br}\overset{4}{S}O^3H\overset{5}{Br}$, feine weisse Nadeln; Ba-salz + H^2O, Prismen; Chlorid, Schmp. 67°; Amid, Schmp. 190°. Durch Ersatz der NH^2-gruppe durch Br wurde gebildet *Tribrombenzolsulfosäure*, $C^6H^3\overset{1}{Br}\overset{2}{Br}\overset{4}{S}O^3H\overset{5}{Br} + 3H^2O$, feine Nadeln; K-salz + H^2O, Nadeln; Ba-salz + $3H^2O$, rhombische Tafeln; Chlorid, Schmp. 85,5°; Amid sintert bei 214° und schmilzt unter Bräunung bei 223°. Eine *Amidotribrombenzolsulfosäure*, $C^6H\overset{1}{Br}\overset{2}{N}H^2\overset{3}{Br}\overset{4}{S}O^3H\overset{5}{Br}$, entstand neben der eben beschriebenen Amidodibrombenzolsulfosäure bei Einwirkung von Brom auf Amidobrombenzolsulfosäure. Diese Säure ist schon früher beschrieben. NH^4-salz + H^2O; K-salz + H^2O; Ba-salz + $9H^2O$; Pb-salz + $9H^2O$. Wurde diese Säure mit wenig Wasser längere Zeit auf 145° erhitzt, so zersetzte sie sich theilweise unter Bildung von CO^2, HBr, Bromoform, Schwefelsäure, Tribromanilin, Ammoniak.

Die oben erwähnte Dibrombenzolsulfosäure, $C^6H^3\overset{1}{Br}\overset{2}{Br}\overset{4}{SO^3H}$, wurde nitrirt, wobei neben etwas Nitrobrombenzol eine Nitrodibrombenzolsulfosäure entstand. Diese wurde amidirt; so entstand *Amidodibrombenzolsulfosäure,* $C^6H^2\overset{1}{Br}\overset{2}{Br}\overset{4}{SO^3H}\overset{5}{NH^2}$, weisse zarte, gestreifte rhombische Tafeln; scheint von conc. Salzsäure bei 160° unter Bildung von Dibromanilin zersetzt zu werden. NH^4-salz + H^2O, rhombische Tafeln; K-salz + $2H^2O$, Blätter; Ba-salz + H^2O, rhombische Prismen; Ca-salz + 3 und $4H^2O$, Nadeln; Pb-salz + H^2O, Prismen; Ag-salz, hellbraune Blätter; bei Ersatz der NH^2-gruppe durch Br entsteht daraus *Tribrombenzolsulfosäure,* $C^6H^2\overset{1}{Br}\overset{2}{Br}\overset{4}{SO^3H}\overset{5}{Br} + 3H^2O$, identisch mit der oben beschriebenen. Beim Nitriren geht diese Säure in eine *Nitrotribrombenzolsulfosäure,* $C^6H\overset{1}{Br}\overset{2}{Br}\overset{4}{SO^3H}\overset{5}{Br}\overset{6}{NO^2} + 3H^2O$, über; die wasserfreie Säure schmilzt bei 140—141°; nebenbei entsteht *Nitrotribrombenzol,* $C^6H^2\overset{1}{Br}\overset{2}{Br}\overset{4}{NO^2}\overset{5}{Br}$, Schmp. 93°. NH^4-salz, Nadeln; K-salz, Blätter; Ba-salz + $3H^2O$, Nadeln; Ca-salz + $4^1/_2H^2O$, Blättchen; Pb-salz + $6H^2O$, Blättchen oder Prismen; Ag-salz + H^2O, Prismen; Chlorid, Schmp. 143°; Amid bräunt sich bei 250° und scheint bei 260° zu schmelzen. Die Säure geht bei Amidirung in *Amidotribrombenzolsulfosäure,* $C^6H\overset{1}{Br}\overset{2}{Br}\overset{4}{SO^3H}\overset{5}{Br}\overset{6}{NH^2}$ + 1 oder $1^1/_2$ H^2O über; weisse Nadeln oder Prismen; NH^4-salz, Prismen; K-salz + H^2O, rhombische Säulen; Ba-salz Blätter; Ca-salz + $3^1/_2$ H^2O, Prismen; Pb-salz + $2H^2O$, Nadeln; Ag-salz + $^1/_2$ H^2O, mikroskopische Nadeln. *Diazoverbindung,* $C^6HBr^3\left\langle\begin{matrix}N\\SO^3\end{matrix}\right\rangle N$, gelbe, mikroskopische Nadeln. Gibt mit Bromwasserstoff eine *Tetrabromsulfosäure,* $C^6H\overset{1}{Br}\overset{2}{Br}\overset{4}{SO^3H}\overset{5}{Br}\overset{6}{Br} + 2H^2O$, weisse Blätter, Schmp. 168—169°; NH^4-salz, Warzen; K-salz + H^2O, Blättchen; Ba-salz + H^2O, rhombische Prismen; Ca-salz + $3H^2O$, schiefe, rhombische Tafeln; Pb-salz + $3H^2O$, Nadeln oder Prismen; Ag-salz + $^1/_2$ H^2O Blättchen, + $1H^2O$ Nadeln; Chlorid, Schmp. 119—120°; Amid sintert bei 240° unter Bräunung zusammen. Diese Säure ist identisch mit einer von Lenz beschriebenen Säure [1]). Beim Nitriren entsteht neben viel Nitro- oder Dinitrotetrabrombenzol *Nitrotetrabrombenzolsulfosäure,* $C^6\overset{1}{Br}\overset{2}{Br}\overset{3}{NO^2}\overset{4}{SO^3H}\overset{5}{Br}\overset{6}{Br} + H^2O$, Nadeln, verlieren bei 126° Krystallwasser und schmelzen bei 171—173°; NH^4-

1) Ann. Ch. 181, 23.

salz, Nadeln; K-salz + H^2O, quadratische Tafeln; Ba-salz + $4H^2O$, Prismen, + $9H^2O$, Nadeln; Ca-salz + H^2O, Nadeln; Pb-salz + $2H^2O$, Tafeln; Chlorid, Prismen, Schmp. 172—173°; Amid sintert bei 260°.

Amidotetrabrombenzolsulfosäure, $C^6\overset{1}{Br}\overset{2}{Br}\overset{3}{NH^2}\overset{4}{SO^3H}\overset{5}{Br}\overset{6}{Br} + 2H^2O$, aus der vorigen durch Reduction, Nadeln; beim Erhitzen leicht zersetzlich, jedoch wie es scheint etwas sublimirbar; K-salz + H^2O, Tafeln; Ba-salz + H^2O, Nadeln; Ca-salz + $2H^2O$, Nadeln und Täfelchen; *Diazoverbindung*, $C^6Br^4\left\langle\begin{array}{c}N\\SO^3\end{array}\right\rangle N$, feine, hellgelbe Nadeln; gibt mit HBr eine *Pentabrombenzolsulfosäure*, $C^6Br^5SO^3H$, welche von Heinzelmann und Spiegelberg [1]) eingehend untersucht wurde. Die Resultate weichen jedoch in verschiedenen Punkten von denen früherer Untersuchungen ab, so dass Verff. sich veranlasst sahen, die früher beschriebenen Säuren für unrein zu erklären. Ausser auf dem oben erwähnten Wege haben Verff. diese Säure noch nach der von Beckurts und Langfurth früher beschriebenen Methode, nämlich aus *Amidotribrombenzolsulfosäure*, $C^6H\overset{1}{Br}\overset{2}{NH^2}\overset{3}{Br}\overset{4}{SO^3H}\overset{5}{Br}$, dargestellt. Die zunächst daraus gewonnene *Nitrotetrabrombenzolsulfosäure*, $C^6\overset{1}{Br}\overset{2}{Br}\overset{3}{Br}\overset{4}{SO^3H}\overset{5}{Br}\overset{6}{NO^2}$, wurde reducirt; dabei bildete sich jedoch nicht nur Amidotetra- sondern auch Amidotribrombenzolsulfosäure. Aus dieser Amidotetrabrombenzolsulfosäure wurde dann die Pentabrombenzolsulfosäure darzustellen versucht, jedoch gelang es nur schwierig auf diesem Wege eine reine Pentabromsäure zu erlangen, da stets gleichzeitig bromärmere Säuren entstehen. Die aus der Tetrabrom-o-amidobenzolsulfosäure dargestellte Pentabromsulfosäure wird für rein erklärt. Sie ist eine in Wasser leicht lösliche Säure, die äusserst schwer lösliche Salze bildet. K-salz, Blätter oder Nadeln; Ba-salz + H^2O, rhombische Blättchen; Chlorid Schmp. 153—154°; Amid bräunt sich bei 245°, sintert etwas zusammen ist aber bei 290° noch nicht geschmolzen. Ueber **Amidobenzoldisulfosäuren** berichtet O. Zander [2]). *Disulfanilsäure*, $C^6H^3\overset{1}{NH^2}\overset{2}{SO^3H}\overset{4}{SO^3H} + 2H^2O$, kleine Nadeln; n. NH^4-salz + H^2O, sechsseitige Säulen; s. NH^4-salz + $2H^2O$, Nadeln; n. K-salz + H^2O, Warzen; s. K-salz + H^2O, Nadeln; n. Ba-salz + $3H^2O$, Tafeln; s. Ba-salz + H^2O, Nadeln; n. Ca-salz + $2H^2O$, Nadeln; s. Ca-salz, Nadeln; n. Pb-salz + $2H^2O$, Warzen; s. Pb-salz + 1 oder $6H^2O$, Krusten; n. Ag-salz, Prismen; s. Ag-salz, Nadeln oder Tafeln. *Diazoverbindung*,

1) Ann. Ch. **197**, 306. 2) Ann. Ch. **198**, 1.

$C^6H^3\begin{cases}-N=\\-SO^3-N\\-SO^3H\end{cases}$, krystallinisch erstarrendes Oel; einbasische Säure; NH^4-salz (aus dem sauren NH^4-salz der Disulfosäure und N^2O^3), feine, weisse Nadeln; K-salz, zu Rosetten vereinigte Nadeln; Ba-salz + $2H^2O$, schiefrhombische, mikroskopische Tafeln; Ca-salz + $2H^2O$, Nadeln; Pb-salz + $3H^2O$, Nadeln. Daraus entsteht leicht *m-Benzoldisulfosäure* (Chlorid, Schmp. 60°; Amid, Schmp. 228°) sowie *Brombenzoldisulfosäure,* $C^6H^3\overset{1}{Br}\overset{2}{SO^3H}\overset{4}{SO^3H}$; K-salz + H^2O, Warzen; Ba-salz + $4H^2O$, Nadeln; Ag-salz, Prismen; Chlorid, Schmp. 103—105°; Amid, Schmp. 238°. Diese Säure ist identisch mit Heinzelmann's [1]) und Nölting's [2]) Säure. Brom wirkt auf eine Lösung der Disulfanilsäure unter Bildung von *Tribromanilin, Dibromamidobenzolsulfosäure* und *Bromamidobenzoldisulfosäure* ein. Letztere Säure ist $C^6H^2\overset{1}{NH^2}\overset{2}{SO^3H}\overset{4}{SO^3H}\overset{6}{Br}$ + H^2O, weisse mikroskopische Nadeln; NH^4-salz + $2H^2O$, hellgelbe, sechsseitige Prismen; K-salz + $2H^2O$, concentrisch gruppirte Blättchen; n. Ba-salz + $3H^2O$, Nadeln; s. Ba-salz + $5H^2O$, Warzen; s. Pb-salz + $5H^2O$, Warzen; *Diazobromdisulfanilsäure,* $C^6H^2Br\begin{cases}-N=\\-SO^3-N\\-SO^3H\end{cases}$ + $2H^2O$, rhombische und quadratische Tafeln; einbasische Säure. K-salz + $3H^2O$, mikroskopische Prismen. Dibromamidobenzolsulfosäure, $C^6H^2\overset{1}{NH^2}\overset{2}{Br}\overset{4}{SO^3H}\overset{6}{Br}$ + $2H^2O$, neben der vorigen entstehend (siehe oben), zu Krusten vereinigte Nadeln; K-salz Nadeln; Ba-salz + $3\frac{1}{2}$ H^2O, Nadeln. Aus dieser Säure wurde die Diazoverbindung und daraus einerseits *(s)-Dibrombenzolsulfosäure,* andrerseits *Tribrombenzolsulfosäure* (von Lenz), deren Chlorid bei 130° schmolz, dargestellt. — *o-Amidobenzoldisulfosäure* aus o-Amidobenzolsulfosäure und rauchender Schwefelsäure ist identisch mit Disulfanilsäure. — *m-Amidobenzoldisulfosäure,* $C^6H^3NH^2(SO^3H)^2 + 4H^2O$, aus m-Amidobenzolsulfosäure und rauchender Schwefelsäure, bildet durchsichtige, farblose, gut ausgebildete Rhombenoctaäder. n. NH^4-Salz + H^2O, sechsseitige Prismen; n. K-salz + H^2O, Warzen; s. K-salz, Säulen; n. Ba-salz + $1\frac{1}{2}$ H^2O, Krusten; s. Ba-salz + $\frac{1}{2}$ H^2O(?), Warzen oder Blättchen; n. Pb-salz + H^2O, Krusten oder Warzen; s. Pb-salz, Blättchen Krusten. *Diazoverbindung,* $C^6H^3\begin{cases}-N=\\-SO^3-N\\-SO^3H\end{cases}$, einbasische Säure; K-

1) Ann. Ch. **190**, 227. 2) Berl. Ber. **7**, 1311.

salz, zugespitzte, weisse Nadeln; Ba-salz + $2H^2O$, weisse oder gelbliche Nadeln. Absoluter Alkohol zersetzt die Diazoverbindung beim Kochen unter Bildung von *Oxyäthylbenzoldisulfosäure*,

$C^6H^3\begin{smallmatrix}-OC^2H^5\\ =(SO^3H)^2\end{smallmatrix}$. Die freie Säure ist eine aus feinen Nadeln bestehende, zerfliessliche Krystallmasse. K-salz + H^2O, Nadeln oder Prismen; Ba-salz + 2 und $3H^2O$, krystallinisch oder Säulen; Chlorid, sechsseitige Tafeln, Schmp. 106—108°; Amid, Nadeln, Schmp. 233°. Wird die obige Diazoverbindung mit HBr zersetzt, so entsteht *Brombenzoldisulfosäure*, weisse Nadeln; Ba-salz + $3H^2O$, mikroskopische Blättchen; Pb-salz + H^2O, mikroskopische Tafeln; Chlorid, Tafeln, Schmp. 104°; Amid, Blättchen, Schmp. 210°.

Brombenzol und Sulfurylhydroxylchlorid (SO^3HCl) liefern nach Nölting [1]) **Dibromsulfobenzid** $(C^6H^4Br)^2SO^2$, *p-Brombenzolsulfosäure* und *p-Brombenzolsulfochlorid*, $C^6H^4BrSO^2Cl$.

Diphenyldimethylamidosulfon, $C^6H^5_SO^2_C^6H^4N(CH^3)^2$, entsteht nach W. Michler und Karl Meyer [2]) beim Erwärmen von Dimethylanilin mit Benzolsulfochlorid, neben Tetramethyldiamidodiphenylmethan und einer kleinen Menge eines blauen Farbstoffs [3]). Das Sulfon krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, Schmp. 82°. Von conc. Salzsäure wird es bei 180° gespalten in Schwefelsäure, Benzol, Anilin und Chlormethyl; bei der Reduction mit Zink und Schwefelsäure bildet es glatt Dimethylanilin und Phenylsulfhydrat. Mit rauchender Salpetersäure bildet es *Pentanitrodimethylanilin* (siehe pag. 292) und alle drei *Nitrobenzolsulfosäuren*.

Sulfobenziddisulfosäure, $C^{12}H^8(SO^2)(SO^3H)^2$, entsteht nach R. Otto [4]) wenn auf 1 Mol. Sulfobenzid 2 Mol. oder 3 Mol. SO^2ClOH bei 120° einwirken. Das Bariumsalz, $C^{12}H^8(SO^2)(SO^3)^2Ba + 5H^2O$, krystallisirt aus heissem Wasser leicht in weissen, schweren Krystallen.

Auf eine Discussion über das Auftreten von **Phenol** neben Indol bei der Eiweissfäulniss, zwischen E. Baumann [5]) und W. Odermatt [6]) sei verwiesen.

Verhalten von *Phenol, p-Kresol* und *Brenzcatechin* im Thierkörper. D. de Jonge [7]).

---

1) Arch. sc. ph. nat. [3] 1, 124.
2) Berl. Ber. 12, 1791.
3) Nach H. Hassencamp (Berl. Ber. 12, 1275) soll sich bei dieser Reaction vorzugsweise Methylviolett bilden.
4) Berl. Ber. 12, 214.
5) Z. phy. Ch. 3, 155; 250.
6) Z. phys. Ch. 3, 211.
7) Z. phys. Ch. 3, 177.

Diphenyloxyd, $(C^6H^5)^2O$, entsteht nach Merz und Weith[1]) beim Erhitzen von Phenol mit überschüssigem Chlorzink auf 350 bis 400°.

R. Benedikt[2]) gibt an, dass bei Zusatz von starkem Bromwasser zu einer wässerigen Phenollösung nicht Tribromphenol entstehe, sondern ein Körper von der Zusammensetzung des Tetrabromphenols, den R. B. als *Tribromphenolbrom* bezeichnet und dem er die Formel $C^6H^2Br^3(OBr)$ gibt. Aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff lässt es sich umkrystallisiren und wird dann in Form citronengelber, stark glänzender Blättchen gewonnen. Dieselben schmelzen bei 118°, erleiden aber schon bei 125° Zersetzung unter Abgabe von Brom. In Wasser und Alkalien, sowie in Aether unlöslich; gibt mit Alkohol beim Kochen Tribromphenol, ebenso bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure; mit Anilin setzt es sich um zu Tribromphenol und Tribromanilin, mit Phenol zu Tribromphenol: conc. Schwefelsäure verwandelt es in Tetrabromphenol (Schmp. 109°, in Alkalien leicht löslich); beim Erwärmen zersetzt er sich unter Abgabe von Brom und Bildung von *Hexabromphenochinon*, $C^6H^2Br^3O\text{-}O\text{-}C^6H^2Br^3$. Das gleiche Tribromphenolbrom erhält man aus *Salicylsäure* oder *p-Oxybenzoësäure und Bromwasser; m-Oxybenzoësäure* zeigt ein anderes Verhalten; auch *p-Kresol* scheint mit Bromwasser Tribromphenolbrom zu geben. Im Anschluss an die Formel des Tribromphenolbroms, welche eingehend diskutirt wird, stellt R. B. für das *Pentabromresorcin* die Formel $C^6H^3Br\langle{}^{OBr}_{OBr}$ auf und diskutirt dieselbe.

E. Lippmann und M. v. Schmidt[3]) zeigen, dass sich durch eine alkalische Bleioxydlösung **Jodphenole** in Dioxybenzol umwandeln lassen. Ein Gemenge von m- und o-Jodphenol (Schmp. 61 bis 63°) wurde in Kalilauge gelöst, hierauf mit Bleiglätte versetzt und dann einige Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Es schied sich bald PbJ^2 ab, in der Lösung war Brenzcatechin nachzuweisen. Auch Dijodphenol gab mit Bleioxyd gekocht Brenzcatechin.

Viertes **Nitrophenol** (Fittica[4]).

m-Nitroanisol, Schmp. 37°, Sdp. 258 (Th. i. D.) wird von alkoholischem Ammoniak nicht in m-Nitroanilin verwandelt (H. Salkowski[5]).

---

1) Berl. Ber. **12**, 1925.
2) Ann. Ch. **199**, 127; vorläuf. Mitth. Berl. Ber. **12**, 1005.
3) Wien. Anz. 1879, 35.
4) Berl. Ber. **12**, 2183.
5) Berl. Ber. **12**, 155.

Beim Nitriren von Phenetol durch rauchende Salpetersäure in Eisessig erhielt E. J. Hallock[1]) neben dem bei 58° schmelzenden *p-Nitrophenetol*, noch eine flüssige Substanz, welche er als eine Mischung von o-Nitrophenetol mit Phenetol (und wahrscheinlich etwas Dinitrophenetol) erkannte. Durch Reduction des p-Nitrophenetols mit Zinn und Salzsäure erhielt E. J. H. *p-Amidophenetol*, $C^6H^4NH^2(OC^2H^5)$; bei 253° siedende Flüssigkeit; Chlorhydrat, rhombische Plättchen. p-Nitrophenetol hat E. J. H. ausserdem noch durch Erhitzen von p-Nitrophenol mit ätherschwefelsaurem Kalium und Kalilauge, oder Jodäthyl und Kalilauge dargestellt.

W. Staedel und G. Damm berichten über *Bromnitro- und Bromamidoanisole*[2]). Monobrom-p-nitroanisol, $C^6H^3{-}\begin{cases}OCH^3\\NO^2\\Br\end{cases}$, aus dem Kaliumsalz des Monobrom-p-nitrophenols (Schmp. 102° Brunk) durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol dargestellt, krystallisirt aus Alkohol und Aether in weissen Nadeln; Schmp. 106°. Geht beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure über in das Chlorhydrat von Monobrom-p-anisidin, $C^6H^3{-}\begin{cases}OCH^3\\NH^2\\Br\end{cases}$; die Base wird aus dem Chlorhydrat durch Kali frei gemacht, aus der Flüssigkeit durch Benzol ausgeschüttelt und hinterbleibt beim Verdunsten des Benzols als ein bei niederer Temperatur nicht erstarrendes Oel. In Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Alkohol und Aether. Beim Aufbewahren geht es in eine schwarze Masse über. Löst man die Base in Weingeist und setzt Säuren hinzu, so fallen die Salze krystallinisch nieder. Chlorhydrat, $C^7H^8BrNO \cdot HCl$, weisse Blättchen. Sulfat, $(C^7H^8BrNO)^2 \cdot H^2SO^4$, weisse Blättchen. Oxalat, $(C^7H^8BrNO)^2 \cdot H^2C^2O^4$, weisse Blättchen. Dibrom-p-anisidin, $C^6H^2{-}\begin{cases}OCH^3\\NH^2\\Br\\Br\end{cases}$, aus Dibrom-p-nitroanisol (Schmelzpunkt 126—127°, Körner) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure als Chlorhydrat erhalten und aus diesem wie die Monobromverbindung gewonnen, bildet eine feste, weisse Masse, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Chlorhydrat, $C^7H^7Br^2NO \cdot HCl$, und Sulfat, $(C^7H^7Br^2NO)^2 \cdot H^2SO^4$, bilden weisse Nadeln; Oxalat, $(C^7H^7Br^2NO)^2 \cdot H^2C^2O^4$, flache, glänzend weisse Nadeln.

---

1) Amer. Ch. J. 1, 271.

2) Berl. Ber. 13, 838. Inauguraldiss. v. G. Damm, Tüb. 1879.

H. Schiff[1]) veröffentlicht eine alte, wie es scheint meist übersehene Mittheilung R. Piria's aus dem Jahre 1845 über *Dijodnitrophenol*, welches in zwei (isomeren) Modificationen bei Einwirkung von Jod auf Anilotinsäure entstehe. Silbersalze sind leichte, gelbe, in Wasser nicht lösliche Pulver. Das Kaliumsalz krystallisirt in langen, orangefarbigen Nadeln, anscheinend quadratischen Prismen; die Zusammensetzung entspricht $C^6H^2J^2NO^2OK + 1^3/_4\, H^2O$ (oder $+ 2\, H^2O$). Das Natriumsalz, $C^6H^2J^2NO^2ONa + 2\, H^2O$, bildet orangefarbige, quadratische Tafeln. H. Sch. äusserte sich nicht bestimmt darüber, ob diese Dijodnitrophenole identisch oder isomer mit den von Körner (a. 1867) dargestellten Dijodnitrophenolen sind.

Zur Darstellung von **Dinitrophenoläthern** lässt C. Willgerodt[2]) auf *α-Dinitrochlorbenzol*, $C^6H^3\overset{1}{Cl}\overset{2}{N}O^2\overset{4}{N}O^2$, im betreffenden Alkohol gelöst, Kalihydrat im gleichen Alkohol gelöst in der Wärme einwirken. Er erhielt so: *α-Dinitrophenolmethyläther,* $C^6H^3(\overset{1}{O}CH^3)\overset{2}{N}O^2\overset{4}{N}O^2$, Schmp. 86—87°; *α-Dinitrophenoläthyläther,* Schmp. 86°; *α-Dinitrophenolpropyläther* (?) Oel; *α-Dinitrophenolisamyläther,* Oel; *α-Dinitrophenolallyläther,* $C^6H^3(OC^3H^5)NO^2NO^2$, asbestähnliche Krystalle, Schmp. 46—47°; *Mono-α-dinitrophenolglycerinäther,* $C^6H^3[OC^3H^5(OH)^2]NO^2NO^2$, strahlig krystallinische Masse, Schmp. 83°; *α-Dinitrophenolphenyläther,* $C^6H^3(OC^6H^5)NO^2NO^2$, Schmp. 71°.

Lithiumpikrat, bildet lange, glänzende, gelbe Prismen (wasserfrei) detonirt schwach beim Schlag; bei 200° schwärzt es sich. In der Flamme explodirt es mit grosser Heftigkeit; spec. Gew. 1,716 bei 19°, 1,724—1,740 bei 20° (Miles Beamer und F. W. Clarke[3]).

Pikrinsäureäthyläther hat C. Willgerodt[4]) durch Einwirkung von alkoh. KOH oder NaOH auf Pikrylchlorid erhalten. Der Pikrinsäurephenyläther soll sich aus Pikrylchlorid und Phenolkalium (in verd. Alkoh. gelöst) bilden. In beiden Fällen entstehen Alkalipikrate. Ferner theilt C. W. als neu mit, dass sich aus Jodäthyl, Alkohol und KOH schon bei gewöhnlicher Temperatur Aethyläther bildet.

Durch allmähliges Mischen von 15 Thln. rothem Blutlaugensalz in 300 Thln. Wasser mit einer Auflösung von 10 Thln. salzsaurem **o-Amidophenol** in 300 Thln. Wasser und Erwärmen erhält man nach G. Fischer[5]) unter Aufschäumen und Entwicklung von

---

1) Ann. Ch. **198**, 268.
2) Berl. Ber. **12**, 762.
3) Amer. Ch. J. **1**, 153; Berl. Ber. **12**, 1068.
4) Berl. Ber. **12**, 1277.
5) J pr. Ch. [2] **19**, 317.

Blausäure einen schiefergrauen Niederschlag. Derselbe liefert bei der Sublimation rothe Nadeln; die Ausbeute beträgt etwa 5% des angewendeten salzsauren o-Amidophenols. Die neue Verbindung ist nach der Formel $C^{24}H^{10}N^{8}O^{2}$ zusammengesetzt; sie sublimirt, auf 241° erhitzt, vollständig, ohne vorher zu schmelzen, der gelbgrüne Dampf lässt sich leicht zu granatrothen Nadeln verdichten. In kaltem Wasser ganz unlöslich, in heissem wenig, in Alkohol, Aether oder Chloroform schwer löslich. Die Lösungen in den drei letzten Lösungsmitteln, besonders auch in Benzol, erscheinen im durchfallenden Licht rosa mit grüner Fluorescenz. Die Substanz ist basisch, löst sich in allen Säuren mit blauer oder tiefvioletter Farbe, Wasser scheidet die unveränderte Substanz aus diesen Lösungen wieder ab. Uebergiesst man die Substanz aber mit den conc. Säuren, so tritt zunächst Färbung, dann Auflösung ein, alsbald aber erfolgt die Krystallisation. So lässt sich namentlich das salzsaure Salz auf diese Weise in schönen, grünen, goldglänzenden Nadeln erhalten; dasselbe löst sich in Alkohol mit tiefvioletter Farbe, aber auch aus dieser Lösung scheidet sich bald die freie Base ab. Das Acetat hinterlässt beim Verdampfen seiner stark sauren Lösung einen tief violetten, metallisch glänzenden Rückstand, der sich mit tief kirschrother Farbe in Wasser löst. Sehr charakteristisch für die Verbindung ist die rein indigoblaue Farbe, die sich sofort beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure entwickelt.

Nach R. Schmitt[1]) entsteht bei Einwirkung von Chlorkalklösung auf *p-Amidophenetol* ebenso wie aus p-Amidophenol, die seiner Zeit von R. S.[2]) als *Dichlor-p-azophenol*, später von Hirsch[3]) für *Chlorchinonimid* erklärte Substanz. Diess betrachtet R. S. für einen Beweis der Richtigkeit der Auffassung von Hirsch, einer Auffassung, welche sich auf die von Hirsch beobachtete Verwandlung des fraglichen Körpers beim Erhitzen mit Salzsäure in *Dichloramidophenol* nicht stützen könne, da nach Versuchen von R. S. *p-Azophenetol* beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° *Chloramidophenol* liefert. Ebenso wird *Azobenzol* durch Salzsäure bei 130° unter Bildung von *p-Chloranilin* und anderer Körper (Anilin, Benzidin) zersetzt. R. S. erklärt sein Dichlor-p-azophenol demnach für *Chlorchinonimid,* $C^{6}H^{3}Cl\left\langle{O \atop NH}\right\rangle$. Um p-Amidophenol in Chinon umzuwandeln, löst man sein Sulfat in Wasser, säuert die Lösung etwas

1) J. pr. Ch. [2] 19, 312.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 239.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 309.

mit Schwefelsäure an und trägt nach und nach unter tüchtigem Umschütteln Bleisuperoxyd ein. Aether entzieht dann das Chinon.

P. Degener [1]) berichtet über die *Einwirkung schmelzender Alkalien auf* **Phenolsulfosäure** *und Benzoldisulfosäure.* Die Sulfosäuren wurden als Kalium- oder Natriumsalze, sowohl mit Kali- als auch mit Natronhydrat, wie auch mit einem Gemisch beider Basen verschmolzen. Die Phenol-o-sulfosäure lieferte Brenzcatechin und war die Ausbeute an diesem bei Anwendung von KOH günstiger als mit NaOH; ausserdem wächst die Ausbeute mit der Temperatur (bis zu einer gewissen Grenze) und der Quantität des angewendeten KOH. Unter 290° entsteht überhaupt kein Brenzcatechin, bei ca. 360° und bei Anwendung von 24 Mol. KOH auf 1 Mol. des phenolsulfosauren Kaliums wurden ca. 20% der berechneten Menge an Brenzcatechin erhalten. Zu starkes und zu anhaltendes Erhitzen vermindert jedoch wieder die Menge des Brenzcatechins zu Gunsten der Entstehung von Phenol. Auf phenol-p-sulfosaures Kalium wirkt KOH unter 360° gar nicht ein, bei höherer Temperatur entstehen geringe Mengen Phenol und Diphenol, während weder Hydrochinon noch Resorcin sich nachweisen lassen. Aus Benzoldisulfosäure (1. 3) entsteht durch schmelzendes Kali bei 170—180° lediglich Phenol-m-sulfosäure, erst bei höherer Temperatur entsteht Resorcin; die Ausbeute ist am günstigsten bei 235—270°, um bei noch mehr gesteigerter Temperatur wieder zu sinken, namentlich wenn wenig Kali vorhanden ist. Jedoch scheint die Anwendung von mehr als 12 Mol. KOH auf 1 Mol. der Disulfosäure unnöthig zu sein. Endlich liefert auch hier Natron im Allgemeinen geringere Ausbeuten, jedoch ist bei längerer Schmelzdauer die Verschiedenheit in der Anwendung des einen oder anderen Alkalis weniger merklich. Zum Schlusse seiner Abhandlung beschreibt P. D. noch seine analytischen Methoden. Das *Brenzcatechin* wird quantitativ durch Bleizuckerlösung als Brenzcatechinblei gefällt. *Resorcin* wird durch Bromwasser oder Chlorkalk bestimmt. Auch L. v. Barth und J. Schreder [2]) berichten über die Einwirkung von schmelzendem Aetznatron auf aromatische Substanzen, speciell Säuren. Die Verff. haben eine grössere Anzahl von aromatischen Säuren mit einem Ueberschuss von schmelzendem Natron behandelt und als wesentliches Ergebniss gefunden, dass in allen Fällen Kohlensäure abgespalten und entweder Kohlenwasserstoffe,

---

1) J. pr. Ch. [2] **20**, 300; Berl. Ber. **12**, 2179.
2) Wien. Anz. 1879, 98.

resp. vorzugsweise Benzol, oder bei Oxysäuren die entsprechenden Phenole erhalten werden. Längere carboxylirte Seitenketten scheinen aber nicht nur CO^2 zu verlieren, sondern ganz abgelöst zu werden. Die Schmelzen muss man mit Vorsicht ausführen. Diejenigen, in welchen Benzol entsteht, müssen in Retorten mit vorgelegtem Kühler gemacht werden. Die Wirkung des Aetznatrons ist also auch in diesem Falle verschieden von der des Kali's. Beim Schmelzen von *Phenol* mit Natronhydrat erhielten Verff. [1]) neben *Phloroglucin, Brenzcatechin* und *Resorcin* ein als Diphenylderivat bezeichnetes Product. Resorcin mit NaOH geschmolzen gab gleichfalls Phloroglucin und Brenzcatechin neben einem nunmehr als *Diresorcin* bezeichneten Diphenylderivat der Formel $C^{12}H^{10}O^4$ oder $(OH)^2{=}C^6H^3{-}C^6H^3{=}(OH)^2$. Das *Diresorcin* krystallisirt mit $2H^2O$ in kurzen, schiefen Prismen; schmilzt nicht bei 250°. Mit Zinkstaub erhitzt gab es Diphenyl, ebenso wie das seiner Zeit von J. Schreder [2]) dargestellte *Sappanin*, welches aber für verschieden von Diresorcin erklärt wird.

Während *Phenoltrisulfosäure* und *Disulfobenzoësäure* beim Schmelzen mit KOH entweder gar nicht angegriffen oder sogleich vollständig zersetzt werden, lässt sich aus *Benzoltrisulfosäure* durch vorsichtiges Schmelzen mit KOH (bei 150°) eine **Phenoldisulfosäure** gewinnen. Dieselbe ist verschieden von der schon bekannten und als α-Säure bezeichneten Substanz; C. Senhofer [3]) nennt sie daher *β-Phenoldisulfosäure*. Freie Säure ist eine syrupöse Masse. Bariumsalz, $C^6H^3OH(SO^3)^2Ba + 4H^2O$, bildet zu Büscheln vereinigte Nadeln. Die Lösung gibt mit Eisenchlorid violette Färbung, mit Bleiessig keinen Niederschlag und nach dem Kochen mit Salzsäure kein $BaSO^4$. Kaliumsalz, $C^6H^3OH(SO^3K)^2 + 3^1/_2H^2O$, haarfeine, leicht lösliche Nadeln; verliert bei 100° 3 Mol. H^2O. Bleisalz, $C^6H^3OH(SO^3)^2Pb + 4H^2O$, wohlausgebildete, lange Prismen. Schmilzt man das Kaliumsalz dieser Phenoldisulfosäure oder das der Benzoltrisulfosäure mit KOH bei 240°, so entsteht eine *Dioxybenzolsulfosäure*, welche aus ihrem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, aus Wasser in Nadeln sich abscheidet, welche äusserst hygroskopisch sind. Bei 100° getrocknet hält sie noch 1 Mol. H^2O zurück und hat die Formel $C^6H^3(OH)^2SO^3H + H^2O$. Ihre wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, welche auf Zusatz von Na^2CO^3 verschwindet; mit Bleiessig gibt sie einen nicht

1) Berl. Ber. 12, 417; 503; Wien. Anz. 1879, 32; 45.
2) Berl. Ber. 5, 572.
3) Wien. Ber. 78, II. 677.

krystallinischen Niederschlag, der auch in kochendem Wasser kaum, ziemlich leicht aber auf Zusatz von neutralem Bleiacetat löslich ist. Bariumsalz, $C^6H^3(OH)^2SO^3ba + 1^3/_4H^2O$, wohl ausgebildete, rhombische Tafeln. Kaliumsalz, $C^6H^3(OH)^2SO^3K + 2H^2O$, harte Nadeln. Zinksalz, $C^6H^3(OH)^2SO^3zn + 13^1/_2H^2O$, starke Prismen, verliert bei 100° 8 Mol. H^2O, bei 190° noch 3 Mol. Der Rest entweicht selbst bei 200° noch nicht. Bleisalz, $C^6H^5(OH)^2SO^3pb + 2H^2O$, dünne Blättchen. Schmilzt man Benzoltrisulfosäure mit NaOH, so entsteht leicht Phloroglucin (L. v. Barth und J. Schreder [1])).

L. v. Barth und M. v. Schmidt [2]) haben in analoger Weise aus *α-Phenoldisulfosäure* durch Schmelzen mit KOH neben *Brenzcatechin* eine *Dioxybenzolsulfosäure*, $C^6H^3(OH)^2SO^3H$, welche jedoch von der eben beschriebenen verschieden sein soll, erhalten. Freie Säure ist krystallinisch; gibt mit Eisenchlorid tief grüne Färbung. K-, Na- und Ba-salz sind wasserfrei, Nadeln und Prismen, krystallisiren schwer. Ein *Trioyxbenzol* hieraus zu gewinnen gelang nicht. Als α-Phenoldisulfosäure mit NaOH statt KOH geschmolzen wurde, erhielt man *Protocatechusäure* neben einem, mit Zinkstaub Diphenyl liefernden Körper.

Amidophenylmercaptan, $C^6H^4\langle^{NH^2}_{SH}$. Wird durch Schmelzen des Benzenylimidothiophenylenäthers (Benzenylamidophenylmercaptans, erhalten durch Erhitzen von Benzanilid mit S) mit Kalihydrat erhalten und lässt sich durch Benzoylchlorid wieder in dasselbe überführen. In Wasser unlösliches, krystallinisch erstarrendes Oel, welches von HCl zu einem krystallisirbaren Chlorhydrat gelöst wird. Es oxydirt sich an der Luft oder durch Eisenchlorid leicht zum entsprechenden Disulfid $S^2(C^6H^4NH^2)^2$, resp. dessen salzsaurem Salz; das Disulfid fällt aus der Lösung des letzteren durch NH^3 in schönen in H^2O unlöslichen Blättchen, die in Alkohol löslich sind und bei 93° schmelzen. Das salzsaure Salz bildet prachtvolle concentrisch vereinigte Blätter und ist in kaltem salzsäurehaltigen Wasser sehr schwer, leichter in heissem löslich. Mit $PtCl^4$ rothbrauner Niederschlag. Wird in der erwärmten Lösung durch H^2S wieder zu Amidophenylmercaptan reducirt. — Entsprechende Substanzen sind schon früher beschrieben worden, ohne dass sich über die Identität derselben mit den obigen entscheiden liesse. (A. W. Hofmann [3])).

---

1) Berl. Ber. **12**, 422.
2) Berl. Ber. **12**, 1260.
3) Berl. Ber. **12**, 2395.

Phenylendisulfacetsäure nannte S. Gabriel [1]) eine aus Thioresorcin, Chloressigsäure und Alkali entstehende, nach der Formel $C^6H^4{=}(-S-CH^2-COOH)^2$ zusammengesetzte Verbindung; sie krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen Plättchen, welche bei 127° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, die sich erst bei 150° völlig aufhellt. *Toluylendisulfacetsäure*, $CH^3-C^6H^3{=}(-S-CH^2-COOH)$, entsteht in analoger Weise aus dem Toluylendisulfhydrat; die Säure krystallisirt aus Wasser in Nadeln; Schmp. 151—151,5°. Das hiezu erforderliche *Toluylendisulfhydrat*, $CH^3-C^6H^3{=}(SH)^2$, wurde von Dennstedt aus dem bei 52° schmelzenden Toluylendisulfochlorid durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bereitet. Es schmolz bei 34,5—35°. Wenn man Resorcin mit Chloressigsäure und Natronlauge eindampft, so entsteht ein Na-salz, aus dem durch Säure die *Resorcindiacetsäure* oder Phenylendioxacetsäure, $C^6H^4{=}(-O-CH^2-COOH)^2$ abgeschieden wird; dieselbe bildet schwach gelbe kurze Krystalle, Schmp. 193—193,5°. Die wässrige Lösung nimmt Bromdampf leicht auf und gibt aus Alkohol in weissen Nadeln krystalsirende *Dibromphenylendioxacetsäure;* Schmp. 249—250°. *Benzylsulfacetsäure*, $C^6H^5-CH^2-S-CH^2-COOH$, aus Benzylsulfhydrat, Chloressigsäure und Natronlauge, krystallisirt in Täfelchen; Schmp. 58 bis 59°. Gibt mit Alkohol und Salzsäure einen ölförmigen Ester (Sdp. 275 bis 290°), der von Ammoniak in das bei 97° schmelzende, aus siedendem Wasser in laugen, breiten, rectangulären Platten krystallisirende Amid, $C^6H^5-CH^2-S-CH^2-CO-NH^2$, verwandelt wird.

Mono- und *Dinitromethylenbrenzcatechine* [2]) haben J. Jobst und O. Hesse [3]) durch Zinn und Salzsäure reducirt und daraus *Amido-* und *Diamido***methylenbrenzcatechin** dargestellt. Amidomethylenbrenzcatechin haben Verff. ferner direct erhalten, als sie Nitropiperonylsäure [4]) mit Zinn und Salzsäure behandelten. Das Chlorhydrat des *Amidomethylenbrenzcatechins*, $C^6H^3NH^2(O^2CH^2)HCl$, krystallisirt in farblosen Blättchen und glatten Nadeln; die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Färbung; Silberlösung scheidet zuerst AgCl ab, im Ueberschuss angewendet erzeugt sie eine prächtig blaue Färbung der Lösung. Fichtenholz färbt sich mit der wässerigen Lösung des Salzes intensiv safrangelb. Chloroplatinat, blassgelbe, concentrisch gruppirte Nadeln. Goldchlorid erzeugt mit dem Chlorhydrat eine purpurrothe Färbung,

---

1) Berl. Ber. **12**, 1639.
2) Ann. Ch. **199**, 73; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1878, 362.
3) Ann. Ch. **199**, 341.
4) Ann. Ch. **199**, 70; vgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1878, 362.

später scheidet sich Gold ab. Freie Base ist ölförmig. Oxalat derbe Nadeln, Sulfat zarte Nadeln. Salzsaures *Diamidomethylenbrenzcatechin* bildet weisse Blättchen; leicht zersetzlich. Platinchlorid färbt dunkelbraun, Eisenchlorid intensiv grün.

Pentabromresorcin, R. Benedikt [1]).

Oechsner [2]) befreit das *Dimethylresorcin* von beigemengtem Monomethylresorcin durch Waschen mit verd. Kalilauge.

Durch Einwirkung von Nitrosulfonsäure auf *Resorcindiäthyläther* erhielt B. Aronheim [3]) *Nitrosoresorcinmonoäthyläther*, $C^6H^3NO\langle^{OH}_{OC^2H^5}$; der Körper ist ungemein beständig, löst sich ausser in Alkalilaugen in keinem der üblichen Lösungsmittel und zeigt die typischen Reactionen der Nitrosoverbindungen. Beim Erhitzen zersetzt er sich, ohne vorher zu schmelzen, bei 150°. Bei Reduction liefert er eine leicht zersetzliche Base; mit conc. Salpetersäure, *Dinitroresorcinmonoäthyläther*, $C^6H^2(NO^2)^2OH(OC^2H^5)$ blendend weisse Nadeln, Schmp. 75°, Aetherification des Nitrosoproductes gelang nicht.

In einer ausführlichen Abhandlung beschreiben V. Merz und G. Zetter [4]) sehr eingehend die Darstellung des *Trinitroresorcins* (Styphninsäure) und des *Trinitroorcins*, aus Resorcin, resp. Orcin oder deren Sulfosäuren und Salpetersäure. Sie erhielten sehr gute Ausbeuten (bei Styphninsäure 80% der theoretischen). Beide Trinitroproducte wurden in die Amidodiimidokörper überführt. Diese gaben dann beim Erhitzen mit Salzsäure *Trioxybenzochinon*, $C^6H(OH)^3O^2$, resp. *Trioxytoluchinon*, $C^6(CH^3)(OH)^3O^2$, deren Salze, Triacetyl- und Tribenzoylderivate genau beschrieben werden. Sodann werden noch Versuche erwähnt, Styphninsäure höher zu nitriren. Dieselben führten nicht zum Ziel. Streicht Luft, welche Brom passirt hat, durch eine wässerige Lösung von Natriumstyphnat, so entsteht neben *Brompikrin*, *Nitrodibromäthylen*, $CBr^2{=}CHNO^2$, Schmp. 112; leicht zersetzlich bei 120—125°; bildet grosse, wasserhelle, sechsseitige Prismen (Krystallbeschreibung siehe Abh.). Bei Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht Aethylamin; verbindet sich nicht mit Brom; bildet mit Alkalien Salze.

C. Brunner [5]) hat, nachdem er die Thatsache festgestellt, dass α-Dioxybenzoësäure bei der trockenen Destillation Resorcin liefert,

1) Wien. Ber. 78, II. 634; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 314.
2) Bull. soc. chim. 32, 113.
3) Berl. Ber. 12, 30.
4) Berl. Ber. 12, 2065.
5) Wien. Ber. II. 78, 675.

Resorcin durch Behandlung mit den Kohlensäureverbindungen verschiedener schwerer Metalle in α-Dioxybenzoësäure übergeführt. Durch Abänderung der Versuche konnten C. Senhofer und C. Brunner [1]) constatiren, dass dieselbe Reaction auch eintritt, wenn man an Stelle der schweren Metallsalze doppelt kohlensaure Alkalien oder kohlensaures Ammon verwendet. Die letztgenannte Verbindung liefert die beste Ausbeute und Verff. haben daher zunächst diese Reaction genauer verfolgt. Erhitzt man Resorcin mit käuflichem kohlensauren Ammon, so bildet sich α-Dioxybenzoësäure, gleichzeitig entstehen zwei andere Säuren, deren eine immer nur in geringer Menge auftritt, sehr schwer in Wasser löslich ist, mit Eisenchlorid eine rothe Farbenreaction gibt und ein schön krystallisirendes Barytsalz liefert. Sie entspricht der Formel $C^8H^6O^6$. Die andere Säure, welche sich bei höherer Temperatur in grösserer Menge zu bilden scheint, ist in Wasser leicht löslich, schmilzt bei 148°, wird schon bei 105° weich und gibt eine intensiv blauviolette Eisenreaction. Dieselbe gleicht sehr der Opinsäure Liechti's [2]). Um zu prüfen, ob auch bei anderen Substanzen die analoge Reaction durchführbar ist, haben Verff. einstweilen noch Dioxybenzoësäure von Barth und Senhofer und Orcin der Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak ausgesetzt. Aus ersterer wurde eine *Dioxydicarbonsäure* erhalten vom Schmelzpunkt 250°. Diese ist ziemlich schwer löslich in Wasser, gibt eine violette Eisenreaction und gut krystallisirende Salze. Orcin liefert bei gleicher Behandlung eine Isomere der Orsellinsäure, welche sehr schwer löslich in Wasser ist, mit Eisenchlorid eine blauviolette Farbenreaction gibt und unter 150° schmilzt. — In einer zweiten Mittheilung [3]) beschreiben Verff. noch einmal die Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Resorcin. Sie finden, dass bei gewöhnlicher Temperatur α-Dioxybenzoësäure, bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck aber ausser dieser noch eine zweite Dioxybenzoësäure und eine Dioxydicarbonsäure entsteht. Sie geben die Gewinnung, Reinigung und Eigenschaften der genannten Säuren, sowie die Beschreibung verschiedener Salze derselben. Die Dioxydicarbonsäure (α-Resodicarbonsäure) unterscheidet sich von der Resorcendicarbonsäure Tiemann's und Lewy's durch ihre geringe Löslichkeit und den höhern Schmelzpunkt, von der in der zweiten Abtheilung der Abhandlung beschriebenen β-Resodicarbonsäure aber dadurch, dass sie beim Erhitzen

1) Wien. Anz. 1879, 62.
2) Liebig Jahresb. 1870, 707.
3) Wien. Anz. 1879; 196.

mit Schwefelsäure kein Condensationsproduct liefert und mit Eisenchlorid eine blutrothe Farbenreaction gibt. Von der α-Dioxybenzoësäure constatiren sie deren leichten Zerfall bei höherer Temperatur, sowie die Bildung eines Sulfosubstitutionsproductes beim Erwärmen mit Schwefelsäure. Durch einen Vergleich der zweiten gebildeten β-Dioxybenzoësäure mit den vier genau gekannten Säuren der Formel $C^7H^6O^4$ finden sie, dass dieselbe mit keiner dieser Verbindungen identisch ist und dass sie am ehesten Aehnlichkeit hat mit der Hypogallussäure, von welcher sie sich aber durch das Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung unterscheidet. Ferner theilen sie mit, dass durch die Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Dioxybenzoësäure von Barth und Senhofer eine Dioxydicarbonsäure (β-Resodicarbonsäure) entsteht. Sie beschreiben ihre Darstellung und Eigenschaften, sowie die mehrerer Salze derselben und weisen nach, dass diese Säure beim Erhitzen mit Schwefelsäure als Condensationsproduct ein *Tetraoxyanthrachinon* bildet, das wahrscheinlich mit dem *Antrachryson* identisch ist.

H. Fischer [1]) berichtet über **Resorcinsulfosäuren.** Trägt man nämlich bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach 1 Theil fein zerriebenes Resorcin in 4 Theile concentrirte englische Schwefelsäure unter Umrühren ein, so ist im Anfange keine Temperaturerhöhung wahrzunehmen; nach etwa 15 Minuten aber steigt das Thermometer rasch auf 90° C. und es erstarrt die syrupös gewordene Masse zu einem compacten Krystallbrei, welcher sich nach dem Abkühlen zu einer teigigen Consistenz zerdrücken lässt. Man streicht diese Masse zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure auf poröse Thonplatten und löst, nachdem die Säure aufgesaugt ist, den stark hygroskopischen Rückstand in warmem Wasser, versetzt die erhaltene Lösung mit geschlämmtem kohlensauren Baryt im Ueberschusse und filtrirt heiss. Aus dem Filtrate krystallisirt bald das Barytsalz der *Resorcindisulfosäure.* Die Ausbeute desselben beträgt nahezu die theoretische Menge des verwendeten Resorcins. Aus diesem Barytsalze wurden zwei Kalisalze von verschiedem Wassergehalte, das Natronsalz, das Kupfer- und das Bleisalz dargestellt, deren Krystallgestalt Ditscheiner bestimmte. Wird das resorcindisulfosaure Natron mit der dreifachen Menge ätzenden Natrons in einer Silberschale so lange verschmolzen, bis eine starke Wasserstoffgasentwicklung eintritt, so unterbricht man die Einwirkung. Die erhaltene Schmelze ist dann ein Gemisch von unzer-

1) Wien. Anz. 1879, 76.

setztem resorcindisulfosaurem Natron, von schwefligsaurem Natron und eines neuen Natronsalzes, das der *Resorcinmonosulfosäure*. Zur Gewinnung der Salze der letzteren Säure löst man die Schmelze in Wasser, sättigt das vorhandene Aetznatron mit Essigsäure und fällt aus der fast klaren Lösung die Resorcindisulfosäure und die schweflige Säure mit einem Ueberschusse von Aetzbaryt, filtrirt dann und fällt den überschüssig angewandten Baryt in der Wärme mit Kohlensäure. Nach Beseitigung des kohlensauren Baryts wird die in der Lösung befindliche Resorcinmonosulfosäure mit Bleiessig gefällt, das erhaltene basische Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und die so gebildete Säure mit den kohlensauren Salzen gesättigt. Auf diese Weise werden das Kalisalz, das Natronsalz und das des Baryts dargestellt. Ebenso wurde das Kalisalz der Resorcindisulfosäure verschmolzen, und es zeigte sich, dass zur Gewinnung der Monosäure sich dieses Salz besser eignet als das bei dem vorhergehenden der Fall ist. Schmilzt man jedoch weiter, so hört die stürmische Wasserstoffgasentwicklung auf, der Schaum sinkt ein; in diesem Augenblick vergrössert man die Flamme, wodurch neuerdings eine Gasentwicklung eintritt, in diesem Stadium erhält man die Schmelze bis dieselbe eine braune Farbe annimmt; hierauf unterbricht man diese Operation, löst die abgekühlte Masse in Wasser, sättigt mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sich anfangs Schwefelwasserstoff, später schweflige Säure entwickelt, man filtrirt den gebildeten Schwefel und den kohligen Rückstand ab und schüttelt das Filtrat mit Aether. Nach dem Abdunsten des letzteren erhält man eine genügende Quantität eines krystallisirten Körpers, der sich als Phloroglucin erwies.

Zur Darstellung der Resorcindisulfosäure verfuhr V. Tedeschi [1]) etwas anders als Piccard und Humbert [2]). Er trug 1 Th. Resorcin in 2 Thle. eines Gemisches von rauchender Schwefelsäure mit Schwefelsäureanhydrid ein. Die Masse erwärmt sich ziemlich stark, wird röthlich, dann bräunlich gelb und erstarrt bald krystallinisch. Dieselbe wird in Wasser gelöst, mit Aether extrahirt und mit $PbCO^3$ die vorhandene Schwefelsäure abgesättigt. Etwas in die Lösung gegangenes Blei wird durch Schwefelwasserstoff gefällt. Nach dem Verdampfen scheidet die Lösung feine, weisse, seideglänzende Nadeln der Säure aus, welche sehr hygroskopisch sind. Im Exsiccator getrocknet halten dieselbe 2 Mol. H^2O zurück. Bei 100° getrocknet geben sie dasselbe ab, zersetzen sich aber auch

1) Berl. Ber. 12, 1267. 2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 255.

unter Freiwerden von Schwefelsäure; die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine prachtvoll rubinrothe Färbung. Kaliumsalz, $C^6H^2(OH)^2(SO^3K)^2 + H^2O$, breite, prismatische Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; verliert bei 130° sein Wasser. Bariumsalz, $C^6H^2(OH)^2(SO^3)^2Ba + 3H^2O$, aus freier Säure und $BaCO^3$, ziemlich leicht lösliche, farblose Nadeln. P. und H. beschreiben ein schwer lösliches basisches Bariumsalz, welches sie aus der freien Säure und $BaCO^3$ erhielten. Auch V. T. ist es gelungen ein solches Salz darzustellen, indem er genau nach der Vorschrift von P. und H. verfuhr, ebenso erhielt er durch Auflösen seines leicht löslichen neutralen Bariumsalzes in Wasser, Aufkochen und Zusatz von $BaCO^3$ ein schwer lösliches Salz. Um sicher zu entscheiden, ob nicht nach seinem und nach P. und H.'s Verfahren isomere Säuren entstehn, hat V. T. nach beiden Kaliumsalze dargestellt, die jedoch völlig identisch waren (Krystallbeschreibung von v. Lang siehe Abh.). Mit KOH geschmolzen gab die Resoscindisulfosäure etwas *Phloroglucin* und einen, nicht näher untersuchten, braunen, amorphen Körper. Die Natronschmelze gab nach wenigen Stunden Phloroglucin.

Ueber Reinigung, Löslichkeit und Schmelzpunkt des **Hydrochinon's** machte O. Hesse[1]) Mittheilung. Nach ihm liegt der Schmp. bei 168—169°. Eingehend wird beschrieben die Reaction des Hydrochinons mit Eisenoxydsalzen und das Verhalten gegen Salpetersäure. *Diacetylhydrochinon*[2]) $C^6H^4(OC^2H^3O)^2$, langgestreckte, farblose Tafeln, Schmp. 121°, aus Hydrochinon und Acetanhydrid, gibt mit Salpetersäure ein *Dinitroacetylhydrochinon*, $C^6H^2(NO^2)^2(OC^2H^3O)^2$ [3]), gelbe Blätter, Schmp. 94°. O. H. hat diese Verbindung reducirt und eine sehr leicht zersetzliche Base erhalten. *Dipropionylhydrochinon*, $C^6H^4(OC^3H^5O)^2$, aus Hydrochinon und Propionanhydrid, farblose Blätter, Schmp. 113°; gibt ein Mononitroproduct, blassgelbe Blätter, Schmp. 86°. Sodann bespricht O. H. die Bildung und Formel des **Chinhydrons**, welches er als $C^{12}H^{10}O^6$ betrachtet. Erhitzt man es mit Chloroform so löst es sich unter theilweiser Zersetzung auf; mit den Chloroformdämpfen entweicht Chinon. Acetanhydrid zersetzt Chinhydron beim längeren Erhitzen in Diacethydrochinon und Chinon. Es entstanden 85—87 % des angewandten Chinhydrons an Diacethydrochinon. Wird Chinhydron

1) Ann. Ch. **200**, 241.
2) Rakowski, Neues Handwörterbuch der Chemie **2**, 560.
3) Vgl. auch R. Nietzki, Jahresber. f. r. Ch. 1878, 315.

in Acetanhydrid aufgelöst und dann abgekühlt, so krystallisirt noch etwas unverändertes Chinhydron heraus. *Phenochinon* ist nach O. Hesse $C^{18}H^{16}O^4$ und bildet sich nach der Gleichung $C^6H^4O^2 + 2C^6H^6O = C^{18}H^{16}O^4$. Reines Phenochinon zersetzte sich beim Aufbewahren nicht. Um seine Formel des Chinhydrons zu stützen, stellte H. Wichelhaus [1]) neuerdings Versuche an. Zunächst sucht er zu beweisen, dass die von R. Nietzki [2]) in Vorschlag gebrachte Untersuchungsmethode des Chinhydrons mittelst schwefliger Säure und Jodlösung mit bedeutenden Fehlerquellen behaftet sei. Ferner findet er, dass sich bei Einwirkung von Chinon auf Monochlor-, Monobrom-, Trichlor- und Tribromhydrochinon stets Chinhydron bildet, indem diese substituirten Hydrochinone durch das Chinon oxydirt werden, resp. Chinon durch sie zu Hydrochinon reducirt werde. H. W. bringt diess als Beweis seiner Ansicht vor, dass sich bei Einwirkung von Chinon auf Hydrochinon unter Chinhydronbildung Wasserstoff entwickle, der Chinon zu Hydrochinon reducire. Eine weitere Bestätigung seiner Ansicht sieht H. W. in der Thatsache, dass Monomethylhydrochinon mit Chinon neben *Dimethylchinhydron* gewöhnliches Chinhydron bilde. Diese letztere Thatsache wird übrigens von O. Hesse entschieden in Abrede gestellt. Während H. W. dem Methylchinhydron die Formel $C^{20}H^{18}O^6$ gibt, vertheidigt O. H. die Formel $C^{20}H^{20}O^6 = C^6H^4O^2 + 2C^6H^4{<}^{OH}_{OCH^3}$. Eine »Abstossung von Hydroxylwasserstoff« findet nach O. H. demnach nicht statt. Das *Monomethylhydrochinon* schmilzt nach beiden Autoren bei 53°. Das *Dimethylchinhydron* bildet nach H. W., aus kochendem Ligroin umkrystallisirt, feine grünlich schwarze, schwach metallisch glänzende Nadeln oder, aus verdünnter Lösung auskrystallisirend, lange, dünne, glänzende Blätter mit gezackten Rändern, welche im durchfallenden Lichte rothbraun erscheinen. O. H. beschreibt es ähnlich. *Monoäthylhydrochinon,* Schmp. 66—67°, reagirt nach H. W. auf Chinon in ganz ähnlicher Weise. *Monobromhydrochinon,* $C^6H^3Br(OH)^2$, bildet sich nach H. Wichelhaus bei Einwirkung rauchender Bromwasserstoffsäure auf Chinon. Es bildet feine, silberglänzende Nadeln; Schmp. 110—112°, ist in kleinen Mengen unzersetzt sublimirbar, in Chloroform, Benzol und in heissem Wasser löslich. Neben ihm scheint ein *Dibromhydrochinon* zu entstehen; welches bei 185—186° schmilzt. — R.

1) Berl. Ber. 12, 1500. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 313.

Nietzki[1]) erwiedert auf die oben besprochenen Einwürfe H. W.'s gegen seine Methode der Chinhydronbestimmung. Er zeigt, dass die Methode genau und dass dieselbe auch zur Bestimmung anderer dem Chinhydron ähnlicher Körper tauglich sei. Ferner beweist R. N. mit Hülfe dieser Bestimmungsmethode, dass dem *Phenochinon* die Formel $C^{18}H^{16}O^{4}$ zukommt, welche Ansicht ja auch O. Hesse vertritt (s. oben). R. N. zeigt weiter, dass sich bei der Darstellung des Phenochinons kein Hydrochinon und kein Chinhydron bildet. Das von Wichelhaus beschriebene Methyl- oder Dimethylchinhydron fasst R. N. in Uebereinstimmung mit O. Hesse als ein Anlagerungsproduct von 1 Mol. Chinon, an 2 Mol. Monomethylhydrochinon auf. Auch das Chinhydron ist nach R. N. nur ein Anlagerungsproduct von Chinon und Hydrochinon. Als ein solches Anlagerungsproduct ist dann auch eine neue von R. N. aus Chinon und Resorcin dargestellte Verbindung zu betrachten; dieselbe bildet granatrothe Nadeln mit grünem Flächenschimmer; Schmp. 90°; in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, weniger in kaltem Benzol. Die Analyse nach der Methode mit schwefliger Säure führt zur Formel $C^{12}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{4}O^{2} + C^{6}H^{6}O^{2}$. R. N. nennt die Verbindung *Resochinon.* Nach diesen Beobachtungen verbindet sich also 1. Mol. Chinon stets mit 1 Mol. eines zweisäurigen Phenols und mit je 2 Mol. eines einsäurigen Phenol (wie Phenol und Monomethylhydrochinon). Das Verhalten des Chinons gegen gechlorte oder gebromte Hydrochinone interpretirt R. N. ebenso wie Wichelhaus, sieht aber darin nur eine Bethätigung der längst bekannten oxydirenden Wirkungen des Chinons. Schliesslich erwähnt R. N. noch, dass sich aus Chinon selbst, beim längeren Stehen seiner wässerigen Lösungen neben einem braunen, amorphen Körper Chinhydron bilden könne.

Das Vorhandensein von *Hydrochinon* und *Brenzcatechin* im Hundeharn nach Phenolfütterung beobachteten E. Baumann und C. Preusse[2]).

Bei der Nitrirung von *Diäthylhydrochinon* entstehen wie R. Nietzki[3]) jetzt angibt zunächst ein Mononitroproduct, Schmp. 49° und zwei Dinitroproducte, Schmp. 130° und 176°, welche beide auch durch Nitriren des Mononitroproductes erhalten und durch weiteres Nitriren in ein Trinitroproduct Schmp. 133° überführt werden können. *Mononitrodiäthylhydrochinon,* $C^{6}H^{3}(NO^{2})(OC^{2}H^{5})^{2}$,

1) Berl. Ber. **12**, 1979.
2) Z. phys. Ch. **3**, 156.
3) Berl. Ber. **12**, 38; vgl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1878, 315.

entsteht aus Diäthylhydrochinon und Salpetersäure in Eisessig; es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen, schön goldgelben Nadeln. Bei Reduction mit Zinkstaub und Alkali geht es in eine Mischung eines *Azodiäthylhydrochinons* (aus Alkohol in lebhaft rothen Blättern, Schmp. 128°, krystallisirend) und eines *Hydrazodiäthylhydrochinons* über. Letzteres wurde nicht rein gewonnen, dagegen durch Digestion mit Salzsäure in ein *Benzidinderivat* umgewandelt. Das so erhaltene Chlorhydrat bildet in Salzsäure schwer, in reinem Wasser leicht lösliche, dünne, seideglänzende Nadeln; es hat die Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{(C^2H^5O)^2}{NH^2}\!>C^6H^2-C^6H^2\!<\genfrac{}{}{0pt}{}{(OC^2H^5)^2}{NH^2} + 2HCl$. Mit $PtCl^4$ gibt es ein gelbes, krystallinisches Chloroplatinat. Die aus dem Chlorhydrat abgeschiedene Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zarten farblosen, dem Benzidin ähnlichen Blättchen; Schmp. 129°. Das *Dinitrodiäthylhydrochinon*, Schmp. 130°, ist leichter löslich als sein Isomeres, bei Reduction gibt es ein Diamidoproduct, das mit salpetriger Säure beim Erwärmen kein Hydroxylderivat lieferte, sondern eine bei 233° schmelzende, aus Alkohol oder Eisessig in schönen Nadeln krystallisirende Verbindung. Dieselbe bildet sich nach der Gleichung $C^{10}H^{12}(NH^2)^2O^2 + HNO^2 = C^{10}H^{13}N^3O^2 + 2H^2O$. Er ist leicht löslich in Alkalien.

Diacetylhydrochinon entsteht nach Sarauw[1]) bei Einwirkung von Acetanhydrid und Natriumacetat auf **Chinon.** O. Hesse[2]) konnte diese Verbindung nicht auf diese Weise erhalten, sondern gab an, dass Chinon von Acetanhydrid nicht angegriffen werde. Ausserdem bemerkt O. H., dass man Chinon durch Krystallisation aus heissem Petroläther oder besser noch aus Ligroin reinigen könne. Nach Th. Zincke[3]) wird Chinon von Anilin nach folgender Gleichung zersetzt: $2C^6H^4O^2 + 2C^6H^5NH^2 = C^6H^4O^2(NHC^6H^5)^2 + C^6H^4(OH)^2$. Methylamin und Aethylamin scheinen ähnlich zu reagiren. Diphenylamin wirkt anders.

Dinitrodioxychinon (siehe bei Protocatechusäure).

Lässt man 1 Thl. *Chloranil* auf 2 Thle. *Dimethylanilin* einwirken, so beobachtet man schon in der Kälte eine tiefblaue Färbung durch die ganze Masse, beim Erwärmen auf 50° vollendet sich die Reaction; es entsteht eine schön bronceglänzende Schmelze, in Wasser unlöslich, an Alkohol und Essigsäure einen tiefblauen Farbstoff von grosser Reinheit abgebend. *Methyldiphenylamin* liefert

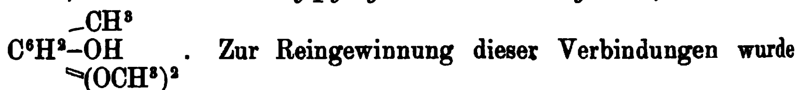
---

1) Berl. Ber. **12**, 680.
2) Ann. Ch. **200**, 240.
3) Berl. Ber. **12**, 1647.

mit Chloranil unter denselben Bedingungen einen blauen Farbstoff, der an Schönheit das feinste Blau übertrifft. *Chinon* wirkt ähnlich wie Chloranil. *Chloranilsäure*, sowie die Sulfosäuren aus Chloranil reagiren in anderer Weise. Phenanthrenchinon gibt unter gleichen Umständen blauviolette Körper mit starkem Dichroismus (Ph. Greiff[1]).

Kaliumpyrogallol wird nach G. Lechartier[2]) durch Stickoxyd gebräunt. Stickoxyd wird dabei zu Stickoxydul reducirt.

A. W. Hofmann[3]) fand im Buchenholztheer neben dem schon früher[2]) beschriebenen *Propylpyrogallussäuredimethyläther* und dem *Pyrogallussäuredimethyläther* noch ein flüssiges Isomeres des letzteren, sowie einen *Methylpyrogallussäuredimethyläther*,



$C^6H^2{-}OH$ mit $-CH^3$ und $-(OCH^3)^2$. Zur Reingewinnung dieser Verbindungen wurde der in Alkalien lösliche Theil des hochsiedenden Buchenholztheers destillirt und schliesslich ein zwischen 255 und 270° siedendes Oel gewonnen, aus dem sich durch weitere Fractionirung jedoch keine einheitlichen Producte absondern liessen. Daher wurde die ganze Menge des flüssigen Körpers mit Benzoylchlorid erhitzt und so in ein Gemenge krystallisirender Benzoylverbindungen umgewandelt. Durch sehr lange fortgesetztes Umkrystallisiren aus Aethyl- oder Methylalkohol liessen sich daraus die Benzoylverbindungen des Pyrogallussäuredimethyläthers (Schmp. 118°) und des Propylpyrogallussäuredimethyläthers (Schmp. 91°) abscheiden; ferner wurde daraus noch ein bei 118—119° constant schmelzender Körper gewonnen, der den Benzoyläther des Methylpyrogallussäuredimethyläthers enthielt. Durch Schütteln mit Natriumcarbonat liess sich Benzoyl eliminiren und man erhielt so ein bei 260—270° siedendes Oel, das nach mehrmaligem Destilliren eine mittlere Fraction gab, welche allmählig Krystalle absetzte. Die Krystalle wurden gesammelt; sie stellten den reinen *Methylpyrogallussäuredimethyläther* dar; Sdp. 265°; Schmp. 36°. Oxydationsmittel verwandeln den Aether nicht in Cedriret. Gasvolumgewicht in der Barometerleere im Anilindampf 84,55. Brom in Schwefelkohlenstoff im Ueberschuss zugesetzt erzeugt $C^9H^{10}Br^2O^3$, aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirend; Schmp. 126°. Mit Benzoylchlorid nimmt er $1C^7H^5O$ auf. Die Monobenzoylverbindung schmilzt bei 118°. Daraus, und aus deren

1) Berl. Ber. **12,** 1610.
2) Compt. rend. **89,** 308.
3) Berl. Monatsber. 1879, 648; Berl. Ber. **12,** 1371.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 316.

Elementaranalyse leitet nun A. W. H. die oben gegebene Formel ab. Conc. Salzsäure zersetzt den Aether bei 150—160° in Chlormethyl und *Methylpyrogallussäure*, $C^6H^2(CH^3)(OH)^3$, aus Benzol krystallisirend; in Wasser löslich; Schmp. 129°; in Nadeln sublimirend. Eine Mischung von Methylpyrogallussäuredimethyläther (1 Mol.) und Pyrogallussäuredimethyläther (2 Mol.) gibt bei vorsichtiger Oxydation die beste Ausbeute an *Eupittonsäure* (siehe diese).

Pyrogallussäuremonäthylenäther, $C^6H^3(OH)\langle{}^{O}_{O}\rangle C^2H^4$, hat G. Magatti[1]) beim Erhitzen von Pyrogallussäure mit Aethylenbromid und Kali erhalten. Schwer bewegliches Oel; Sdp. 267°; Dampfd. 5,05. Benzoyläther, $C^6H^3(OC^7H^5O)(O^2C^2H^4)$, aus dem Aether und Benzoylchlorid, Nadeln, Schmp. 109°. Brom in Schwefelkohlenstoff verwandelt den Aether in eine aus Eisessig in Tafeln krystallisirende Bromverbindung; Schmp. 67°. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man daraus bei 83° schmelzende, undeutliche Krystalle. Die Oxydation des Aethylenäthers hat bis jetzt als einziges positives Resultat die Thatsache ergeben, dass kein cedriretartiger Körper entsteht.

F. Grässler[2]) stellt die **Amidoazobenzolsulfosäure** sowohl durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Amidoazobenzol bei 100°, als auch durch Zersetzen der Sulfanilsäure mittelst salpetriger Säure dar. Beim Färben in schwach saurem Bade gibt Amidoazobenzolsulfosäure canariengelbe, *Amidoazotoluolsulfosäure* (auf analoge Weise dargestellt) gelbe, ins Orange ziehende Töne, ferner erstere mit Blau gemischt grüne, letztere mit Roth gemischt gelblich-rothe Farben.

Phenylamidoazobenzol, $C^6H^5\text{–}NH\text{–}C^6H^4\text{–}N{=}N\text{–}C^6H^5$, stellt Otto N. Witt[3]) auf folgende Weise dar: 17 Gr. Diphenylamin werden in 100 CC Alkohol gelöst; die Lösung wird auf 0° abgekühlt und alsdann mit der Auflösung von 14 Gr. Diazobenzolchlorid in 50 CC Alkohol vermischt. Wenige Augenblicke nach der Mischung dieser Flüssigkeiten färbt sich der Inhalt des Kolbens unter Erwärmen gelb und später rothbraun. Man kühlt auf's sorgfältigste und tröpfelt zu der Mischung in dem Masse, in dem die Intensität der Färbung wächst, eine alkoholische Lösung von reinem *Trime-*

1) Berl. Ber. **12**, 1860.
2) Dingl. pol. J. **232**, 192; **234**, 422; Berl. Ber. **12**, 396; 2107.
3) Berl. Ber. **12**, 258; Dingl. pol. J. **232**, 273; Ch. Soc. J. April 1879, 179; Monit. scient. [3] **9**, 579.

thylamin[1]) und zwar nur so viel als nöthig ist um die freigewordene Salzsäure zu binden. Niemals darf die Flüssigkeit bis zum Gelbwerden mit Trimethylamin versetzt werden, da sich sonst schmierige Massen abscheiden. Nach etwa $1^1/_2$ St. ist die Reaction soweit vorgeschritten, dass der Zusatz selbst eines Tropfens Trimethylamin sofortige Gelbfärbung hervorruft. Die Reaction ist dann beendet. Der Kolbeninhalt bildet eine dunkle Flüssigkeit, aus der sich grosse Tropfen eines dicken, schwarzbraunen Oeles abgeschieden haben. Auf Zusatz von viel Wasser fällt alles Phenylamidoazobenzol als schwarzes, nach einigen Tagen erstarrendes Oel aus. Durch Krystallisation lässt sich daraus kein reines Product gewinnen. Um diess zu erreichen, löst man das Rohproduct in reinem Benzol und leitet in die trockene Lösung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung. Nach einiger Zeit filtrirt man die rothviolette Lösung von dem in grossen Krystallen ausgefallenen Chlorhydrat ab. Dieses letztere wird mit Benzol gewaschen, getrocknet und mit verdünntem Natronhydrat zerlegt. Die abgeschiedene, krystallinische Masse wird in Alkohol gelöst und mit 50 CC Amylnitrit und 25 CC Eisessig versetzt, gelinde erwärmt und langsam abgekühlt. Die sich nun ausscheidenden Nadeln, des unten beschriebenen *Nitrosamins* werden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und mit einer Mischung von gleichen Maasstheilen Alkohol und Salzsäure zum Sieden erhitzt. Man fällt die tiefviolette Lösung mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit verdünntem Ammoniak oder Trimethylamin und erhält schliesslich durch zwei- bis dreimalige Krystallisation aus Aetheralkohol und niedrigst siedendem Petroleumbenzin reines *Phenylamidoazobenzol.* Dasselbe krystallisirt in rein goldgelben, schimmernden Blättchen aus Aetheralkohol in feinen Prismen; Schmp. 82°; sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Ligroin, zerfliesslich in Benzol. Heiss gesättigte Lösungen scheiden den Körper zunächst als rothes Oel aus. Alkoholische Lösungen färben sich auf Zusatz von Säuren prachtvoll violett und scheiden nach einiger Zeit die Salze in Form grauer Krystalle ab. In conc. Schwefelsäure löst sich der Körper mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz durch Indigblau in Rothviolett übergeht. Reductionsmittel verwandeln ihn in Amidodiphenylamin und Anilin. Das oben erwähnte *Nitrosamin*, $C^6H^5-N(NO)-C^6H^4-N=N-C^6H^5$, krystallisirt in prachtvollen, orangerothen

1) Die grosse Löslichkeit des Trimethylamins und seines Chlorhydrats in Alkohol, sowie seine Unempfindlichkeit gegen salpetrige Säure machen dasselbe zu einem äusserst bequemen Reagenz.

flachen Nadeln, welche in Alkohol nur sehr schwer, in Benzol und Eisessig aber leicht löslich sind. Die schönsten Krystalle erhält man aus Eisessig, der indessen beim längeren Kochen zerstörend wirkt; Schmp. 119,5°. Wendet man statt Diazobenzol dessen Sulfosäure zur Reaction auf Diphenylamin an so erhält man die Säure des *Tropaeolin OO* oder *Phenylamidoazobenzolsulfosäure*, $C^6H^5-\overset{1}{N}H-C^6H^4-\overset{4}{N}=\overset{1}{N}-C^6H^4-\overset{4}{S}O^3H$, welche stahlglänzende, graue, haarfeine Nadeln bildet, in Wasser nur wenig mit blassrother Farbe löslich, etwas mehr in Alkohol und Eisessig. Starke Säure; bildet wohlcharakterisirte Salze, die fast alle schwer löslich sind. *Kaliumsalz* (Tropaeolin O O) dichroitische, hell- und dunkelgoldgelb erscheinende, oft zolllange Nadeln, die sich meist fächerförmig ordnen. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser; Mineralsäuren verringern die Löslichkeit, indem sie unter Violettfärbung die Säure frei machen. Na-salz, dem vorigen ähnlich, ebenso NH^4-salz. Das Trimethylaminsalz ist das einzige leicht lösliche Salz, prachtvolle, grosse, goldglänzende, biegsame Blätter. Ba- und Ca-salz, unlösliche, gelbe Niederschläge. Anilinsalz geht beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin plötzlich unter heftiger Reaction in *Indulin*, $C^{18}H^{15}N^3$, über. Bei der Reduction des Tropaeolins entstehen Sulfanilsäure und *Amidodiphenylamin*. Im Anschluss hieran erwähnt O. N. Witt noch die Zusammensetzung einiger als Tropaeoline bezeichneten Farbstoffe. *Tropaeolin Y* ist das saure Na-salz der *Oxyazobenzolsulfosäure*, $Na\overset{1}{S}O^3-C^6H^4-\overset{4}{N}=\overset{1}{N}-C^6H^4-\overset{4}{O}H$. *Tropaeolin O* ist das saure Na-salz der *m-Dioxyazobenzolsulfosäure*, $Na\overset{1}{S}O^3-C^6H^4-\overset{4}{N}=\overset{1}{N}-C^6H^3\left\langle\begin{matrix}OH(2)\\OH(4)\end{matrix}\right.$. *Tropaeolin OOO Nro. 1* ist *α-Oxynaphtylazophenylsulfosäure*, $H\overset{1}{S}O^3-C^6H^4-\overset{4}{N}=N-C^{10}H^6-\overset{\alpha}{O}H$. *Tropaeolin OOO Nro. 2* ist das Na-salz der *β-Oxynaphtylazophenylsulfosäure*, $Na\overset{1}{S}O^3-C^6H^4-\overset{4}{N}=N-C^{10}H^6-\overset{\beta}{O}H$. *Tropaeolin OOOO* ist ein Isomeres der beiden letzteren und ein Einwirkungsproduct des Diazobenzols auf eine unter eigenthümlichen Verhältnissen gebildete Naphtolsulfosäure.

Tropaeolin orange Nro. 3 wird auch von Greville Williams[1]) als vorzüglicher alkalimetrischer Indicator empfohlen, dessen besonderer Vorzug darin besteht, dass er nicht von Kohlensäure afficirt wird.

---

1) Ch. News **39**, 98.

Gemischte **Azo-** und **Hydrazoverbindungen** vgl. pag. 236.

Diazobenzoläthylazid, $C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}NH\text{-}NH\text{-}C^2H^5$, vgl. pag. 234.

Dioxyazobenzole oder **Azophenole** sind von P. Weselsky und R. Benedikt [1]) dargestellt worden. Verff. glauben in der Wirkung schmelzenden Kali's auf Nitrophenole eine allgemeine Methode zur Darstellung dieser Körper gefunden zu haben. In der That erhielten sie beim Schmelzen von p- und o-Nitrophenol die entsprechenden Azophenole, dagegen liess sich aus dem m-Nitrophenol ein Azophenol auf diese Weise nicht gewinnen. *p-Azophenol,* $\overset{1}{O}H\text{-}C^6H^4\overset{4}{N}{=}\overset{1}{N}\text{-}C^6H^4\overset{4}{O}H$, aus p-Nitrophenol und schmelzendem Kali und bei Einwirkung von salpetersaurem Diazophenol auf Phenolkalium erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, hellbraunen, glänzenden Krystallen mit metallischem Reflex (Krystallbeschreibung von Ditscheiner siehe Abhandlung); Schmp. ca. 204°, wobei geringe Zersetzung beginnt; bei weiterem Erhitzen liefert es ein weisses krystallinisches Sublimat. Das p-Azophenol ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser. Die Salze des p-Azophenols mit Alkalien sind in Wasser und Alkohol mit prächtiger Orangefarbe löslich. Bariumsalz, $C^{12}H^8N^2O^2Ba + 4H^2O$, aus alkoholischer Lösung des p-Azophenols durch Barytwasser gefällt, gelbe Krystallkörner, die bei 100° unter Wasserverlust roth werden. In Aether mit Brom versetzt gibt das p-Azophenol ein *Tetrabrom-p-Azophenol,* $C^{12}H^6Br^4N^2O^2$, goldgelbe Nadeln; in Kalilauge nicht ohne Zersetzung löslich, erhitzt man es mit einem Ueberschuss von KOH und einigen Tropfen Wasser, so erhält man eine prächtig berlinerblaue Schmelze, die sich an der Luft erst violett, dann schön roth färbt. Aus Nitrosophenol und Amidophenol liess sich p-Azophenol nicht herstellen. — *o-Azophenol,* $\overset{1}{O}H\text{-}C^6H^4\text{-}\overset{2}{N}{=}\overset{1}{N}\text{-}C^6H^4\text{-}\overset{2}{O}H$, aus o-Nitrophenol und schmelzendem Kali dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien, goldglänzenden Blättchen, die bei 171° schmelzen und unzersetzt in rothgelben Nadeln sublimiren. Alkalische Lösungen sind intensiv gelb. Bleisalz, $C^{12}H^8N^2O^2Pb$, rother Niederschlag, aus Bleiacetat und o-Azophenol in alkoholischen Lösungen. Bariumsalz aus wässerig alkoholischen Lösungen in prächtigen, rothen, wawellitartig vereinigten Nadeln krystallisirend. *Tetrabrom-o-azophenol,* $C^{12}H^6Br^4N^2O^2$, wie die entsprechende p-Verbindung dargestellt, bildet dunkelgelbe, metallisch glänzende Nadeln.

---

1) Ann. Ch. **196**, 339; Wien. Ber. **77**, II, 773.

Folgende **Azofarbstoffe** werden von P. Weselsky und R. Benedikt[1]) beschrieben: *Azobenzolphloroglucin*, $(C^6H^5N{=}N_)^2{=}C^6H(OH)^3$, aus Phloroglucin, Anilinnitrat und Natriumnitrit oder aus Phloroglucin und Diazoamidobenzol, mikroskopische Blättchen von goldbrauner Farbe. *p-Azotoluolphloroglucin*, $(CH^3_C^6H^4_N{=}N_)^2{=}C^6H(OH)^3$, lange, feine Nadeln. *p-Azophenolphloroglucin*, $OH_C^6H^4_N{=}N_C^6H^2(OH)^3$, aus p-Diazophenolnitrat und Phloroglucin, in zwei Modificationen; rothes, krystallinisches Pulver mit $3H^2O$, in Alkohol löslich und grüne, metallglänzende, amorphe Masse in Alkohol unlöslich. *Azobenzolnaphtylamin*, $C^6H^5_N{=}N_C^{10}H^6_NH^2$, Sulfat, $(C^{16}H^{13}N^3)^2H^2SO^4 + 4H^2O$, entsteht aus Diazobenzolsulfat und Naphtylamin; es bildet mikroskopische, sammtschwarze Nadeln[2]). *p-Azotoluolnaphtylamin*, $CH^3_C^6H^4_N{=}N_C^{10}H^6_NH^2$, rubinrothe Krystallblätter, Schmp. 145°; Sulfat + $3H^2O$, stahlblaue Nadeln, *p-Azophenolnaphtylamin*; $OH_C^6H^4_N{=}N_C^{10}H^6_NH^2 + 3H^2O$, orangefarbige Nadeln, Schmp. 170°, verliert bei 100° nur 2 Mol. H^2O; Sulfat, $(C^{16}H^{13}N^3O)^2H^2SO^4 + 6H^2O$, grüne Nadeln. Als eine *Sulfosäure des Azobenzolnaphtylamins* betrachtet P. Griess[3]) eine Verbindung $C^{16}H^{13}N^3SO^3$, welche aus Naphtylaminchlorhydrat und Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure) entsteht; die Säure bildet mikroskopische, braunviolette Nädelchen, die selbst in kochendem Wasser nur wenig löslich sind. Ihre Salze sind durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Selbst ihre verdünntesten wässerigen Lösungen werden durch überschüssiges Kali orangefarben, durch Mineralsäuren tief magentaroth gefärbt. Im Anschluss hieran beschreibt P. Gr. eine sehr *empfindliche Reaction auf salpetrige Säure*. Versetzt man eine Flüssigkeit, welche auch nur Spuren von salpetriger Säure enthält, nachdem man sie mit reiner Schwefelsäure angesäuert, mit etwas Sulfanilsäurelösung und ungefähr 10 Minuten später mit einer durch Thierkohle entfärbten Lösung von schwefelsaurem Naphtylamin, so bemerkt man nach kurzer Zeit das Auftreten einer rothen Färbung.

Peter Griess[4]) erzeugt Farbstoffe durch Einwirkung von *Diazophenolen auf Phenole* und zwar hat P. Gr. bis jetzt folgende *Diazophenole*: Diazonitrophenol, Diazonitrobromphenol, Diazodichlorphenol, Diazosulfophenol, o-Diazosulfophenol, Diazochlorsulfo-

1) Berl. Ber. **12**, 226.

2) Diese Verbindung ist übrigens schon im Jahr 1864 von P. Griess als *Diazobenzolamidonaphtol* beschrieben worden; vgl. Liebig Jahresber. 1866, 444 und Berl. Ber. **12**, 426.

3) Berl. Ber. **12**, 427.

4) Berl. Ber. **12**, 143; Dingl. pol. J, **234**, 140; P. D. Nro. 3224 vom 12. März 1878.

phenol, Diazobromsulfophenol, Diazojodsulfophenol, Diazonitrokresol, Diazosulfokresol, Diazosalicylsäure und Diazosulfosalicylsäure und folgende *Phenole:* Phenol, Kresol (aus Steinkohlentheeröl), α-Naphtol, β-Naphtol, β-Sulfonaphtol, α-Sulfonaphtol, Resorcin, Orcin, Dioxynaphtalin und Dioxysulfonaphtalin in Anwendung gebracht. Ueber die allgemeine Darstellungsweise macht P. Gr. folgende Angaben: Durch die Combination von je einem Glied der vorstehend angeführten Diazophenolklasse mit je einem Glied der Phenolreihe ist ein neuer *Azofarbstoff* darzustellen. Alle Farbstoffe, welche durch Einwirkung der oben verzeichneten Diazophenole auf Phenol, Kresol, Resorcin und Orcin entstehen, sind gelb, orange oder braun, während vermittelst der Diazoverbindung aus α-Naphtol, β-Naphtol und Dioxynaphtalin, sowie aus deren Sulfoderivaten braune, violette und rothe Farbstoffe erhalten werden. In allen Fällen gelangen gleichviel Mol. des Diazophenols und des Phenolkörpers zur Verwendung. Da bekanntlich die Darstellung der Diazoverbindungen aus der entsprechenden Amidoverbindung in theoretisch glatter Weise verläuft, so können auch gleiche Molecüle der letzteren und der Phenolkörper in Arbeit genommen werden. Der Zusammenschluss der Diazophenole mit den erforderlichen Phenolen vollzieht sich in der Kälte und in einer Lösung, welche bis zum Schluss der Operation schwach alkalisch erhalten wird. Freie Mineralsäuren verhindern die Farbstoffbildung, freie Essigsäure dagegen wirkt nicht schädlich. Das Diazophenol wird der Phenollösung langsam und unter stetem Umrühren zugesetzt und schliesslich die Mischung zur Vollendung der Reaction mindestens eine Stunde lang sich selbst überlassen. In manchen Fällen scheidet sich der Farbstoff am Schlusse der Operation in Form einer schwerlöslichen Alkaliverbindung aus und kann von der Mutterlauge durch Filtration getrennt und rein erhalten werden, in andern Fällen bleibt derselbe in Lösung und wird durch Zusatz von Kochsalzlösung in Salzform oder durch Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure in freier Form abgeschieden.

Phenoldiazobenzol (Oxyazobenzol), $C^6H^5_N{=}N_C^6H^4OH$, stellte G. Mazzara [1]) dar, indem er 30 Gr. Kaliumnitrit in 4 Liter Wasser löste und dazu 20 Gr. Anilinnitrat und 20 Gr. Phenol in 2 Liter Wasser gelöst brachte. Die Masse wurde tüchtig umgeschüttelt. Nach 24 Stunden wurde der gebildete Niederschlag auf einem Filter gesammelt, zuerst mit Wasser gewaschen und dann in verdünntem

1) Gaz. ch. it 9, 424.

Ammoniak gelöst, wobei eine schwarze, harzige Masse zurückblieb. Die ammoniakalische Lösung schied bei Zusatz von Salzsäure einen aus gelbrothen Plättchen bestehenden Niederschlag aus; einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol lieferte die Verbindung rein. Sie schmolz bei 148—154°. Unter Anwendung von *p-Kresol* statt Phenol konnte nach obigem Verfahren *p-Methyloxyazobenzol*, $C^6H^5-N=N-C^6H^3 \begin{smallmatrix} OH \\ CH^3 \end{smallmatrix}$, dargestellt werden. Dieses bildet aus Alkohol krystallisirt rothe, glänzende Krystalle, vom Schmp. 108—109°; es ist in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem leichter löslich; es ist löslich in Aether, Chloroform und mit gelbrother Farbe in Alkalien.

Bei der *Einwirkung von Chlormethyl auf* **Toluol** in Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen ausser den schon früher [1]) genannten beiden Xylolen nach E. Ador und A. Rilliet [2]) noch Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylbenzol. Die beiden Trimethylbenzole (Sdp. 158—163,5°) sind *Pseudocumol* (ca. 80—85 %) und *Mesitylen* (ca. 15—20 %). Die Kohlenwasserstoffe wurden an ihren Trinitroverbindungen (von den resp. Schmpp. 185° und 232°) sowie an ihren Sulfamiden (von den resp. Schmpp. 176 und 141°) erkannt. — Die Tetramethylbenzole (Sdp. 185—204°) sind *Durol* (Sdp. 193—195°, Schmp. 79—80°; Dibromverbindung Schmp. 200°; Nitroproduct Schmp. 209°) und β-*Durol* (Sdp. 192—194°; Nitroproduct, Schmp. 165°, kurze prismatische Nadeln). — Das *Pentamethylbenzol* siedet gegen 230°, krystallisirt in Eis und löst sich in conc. Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure. — Das *Hexamethylbenzol* ist fest, weiss, krystallisirt, schmilzt gegen 150° und siedet bei 260°; löst sich nicht in conc. Schwefelsäure.

C. Loring Jackson beschreibt in ausführlicher Abhandlung [3]) seine Untersuchungen über **Benzylverbindungen**. Ueber deren Resultate ist im Wesentlichen schon früher berichtet [4]) und ist hier nur noch Folgendes nachzutragen: *p-Brombenzylbromid* krystallisirt in rhombischen Prismen; Schmp. 61,25°; flüchtig mit Wasserdämpfen. *m-Brombenzylbromid*, dem vorigen ähnlich, schmilzt bei 41°. *o-Brombenzylbromid* ist flüssig, siedet bei ca. 250—260°. *Zur Gewinnung reinen o-Bromtoluols* aus o-Toluidin wurde Letzteres mit einem Ueberschuss wässriger Bromwasserstoffsäure (Sdp. 125°) ver-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 277.

2) Berl. Ber. **12**, 329; Arch. sc. ph. nat. [3] **1**, 143; Bull. soc. chim. **31**, 244.

3) Amer. Ch. J. **1**, 93.

4) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 274; 1876, 260; 1877, 324; 1878, 318.

mischt und die so erhaltene, nach dem Erkalten teigige Masse, allmählig mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumnitrit versetzt. Bei jedesmaligem Zusatz von KNO^2 treten braune Dämpfe auf; man schüttelt so lange um, bis diese verschwunden resp. absorbirt sind und setzt dann von Neuem KNO^2 zu. Ist die Reaction beendet, so destillirt man die Flüssigkeit ab. Das Destillat besteht aus Wasser und einem farblosen Oel; letzteres wird getrocknet und fractionirt. Man erhält dann ca. 36% der theoretischen Ausbeute an Bromtoluol. Ueber die relative Ersetzbarkeit des Broms in den Monobrombenzylbromiden theilt C. L. J. jetzt mit [1]), dass seine früher hierüber gemachten Angaben [2]) unrichtig seien. Er beschreibt neuere Beobachtungen, wonach sich die in gleichen Zeiten und unter gleichen Bedingungen durch Natriumacetat oder H^2O zersetzten Mengen von o-, m- und p-Brombenzylbromid verhielten wie 52 : 77 : 100 oder 54 : 76 : 100.

Zur Darstellung reinen Benzotrichlorids wird von C. E. [3]) empfohlen Toluol oder Benzylchlorid, im luftverdünnten Raume siedend, mit Chlor zu behandeln. Nach Hanhart [4]) wird Benzotrichlorid von Kupferpulver schon bei gelindem Erwärmen lebhaft angegriffen.

m-Nitrotoluol ist nach P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting [5]) in sehr kleiner Menge im käuflichen Nitrotoluol enthalten. Verff. erhielten durch Oxydation des käuflichen Nitrotoluols ein Gemisch von Nitrobenzoësäuren, welches kleine Mengen von m-Nitrobenzoësäure enthielt. (Ueber *Trennung der drei Nitrobenzoësäuren* siehe Abh.)

Um zu erfahren, welchen Einfluss ein Gehalt des käuflichen **Toluidins** an m-Toluidin auf die Rosanilinbildung ausübt, haben Monnet, Reverdin und Nölting [6]) sowohl reines m-Toluidin, als auch in Mischungen mit Anilin und den isomeren Toluidinen ebenso oxydirt, wie bei der Fuchsindarstellung verfahren wird, und die entstandenen Farbstoffe extrahirt, um sie mit einander zu vergleichen. Sie constatirten, dass die Anwesenheit von m-Toluidin der Bildung schöner Farbstoffe nicht günstig ist.

Dimethyl-p-toluidin erhielt Crafts [7]) bei Einwirkung von CH^3Cl auf Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

1) Berl. Ber. **12**, 2243.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 260.
3) Dingl. pol. J. **231**, 74.
4) Berl. Ber. **12**, 681.
5) Monit. scient. [3] **9**, 439; Bull. soc. chim. **32**, 16; Berl. Ber. **12**, 443.
6) Monit. scient. [3] **9**, 441; Berl. Ber. **12**, 445.
7) Bull. soc. chim. **31**, 194.

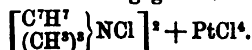
Eine grössere Abhandlung von P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting [1]) bespricht die **Methylderivate von Anilin** und den drei **Toluidinen.** Interessant ist die Mittheilung einer Methode um die secundären Basen rein zu erhalten. Die Reactionsmasse von Methylalkohol und den Chlorhydraten der primären Basen (die Mengenverhältnisse sind so gewählt, dass möglichst viel der secundären Base entstehen kann) wird mit Natriumnitrit versetzt. Hierdurch wird das unzersetzte Chlorhydrat der primären Base in Diazochlorid, das Chlorhydrat der tertiären Base in die entsprechende Nitrosoverbindung verwandelt, welche in Wasser gelöst bleiben, während das Chlorhydrat der secundären Base ein in Wasser unlösliches, öliges Nitrosamin bildet. Dieses wird dann mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Reductionsproduct mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt. So wurden erhalten *Monomethylanilin*, Sdp. 192°; *Monomethyl-o-toluidin*, Sdp. 207—208°, spec. Gew. 0,973 bei 15°. Das *Monomethyl-m-toluidin* wurde durch Erhitzen von m-Toluidin (2 Mol.) mit CH^3J (1 Mol.) dargestellt; die Reactionsmasse wurde mit Aether übergossen, wobei das Jodhydrat des m-Toluidins als weisse Krystallmasse zurückblieb. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, welche noch etwas m-Toluidin aufnimmt; man filtrirte nun, setzte Alkali zu, um die Sulfate von Mono- und Dimethyl-m-toluidin zu zersetzen und destillirte dann den Aether ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit Acetanhydrid gekocht und dann destillirt. Oberhalb 250° destillirt das *Methylaceto-m-toluidin.* Dieses bleibt leicht überschmolzen; ist löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, und krystallisirt in langen weissen Nadeln, Schmp. 66°. Um daraus das Monomethyl-m-toluidin zu gewinnen, wird es längere Zeit mit Schwefelsäure gekocht, die man mit dem ungefähr dreifachen Gewicht Wasser verdünnt hat. Das Monomethyl-m-toluidin siedet bei 206—207°. Platinsalz wurde analysirt. Das Nitrosamin ist ein gelbliches Oel. Auch über die Darstellung von *Monomethyl-p-toluidin*, Sdp. 206—207°, sowie über die Dimethyl-Toluidine wird eingehend Mittheilung gemacht. Aus diesen Angaben seien nur noch folgende Siedepunkte hervorgehoben. *Dimethylanilin* 192°; *Dimethyl-o-toluidin* 182—184°; *-m-Toluidin* 206—208°; *-p-Toluidin* 206—208°. Hervorgehoben zu werden verdient ferner noch die Angabe, dass das *Chloroplatinat des Trimethyl-m-tolylammoniums* nach der Formel $\left[\begin{matrix}C^7H^7\\(CH^3)^3\end{matrix}\Big\}NCl\cdot HCl\right]^2 + PtCl^4$ zusammenge-

1) Monit. scient. [3] 9, 209; Bull. soc. chim. 31, 116.

setzt sein soll [1]). Im Anschluss hieran beschreiben Verff. noch das Verhalten der methylirten Aniline und Toluidine bei der Oxydation.

Obgleich es nicht gelungen war, Dimethyl-p-toluidin und Dimethyl-o-toluidin zu nitrosiren, versuchten C. Wurster und C. Riedel [2]) ein **Nitrosodimethyl-m-toluidin** darzustellen. Dimethyl-m-toluidin erhielten Verff. durch Methyliren von m-Toluidin im geschlossenen Rohr als eine bei 215° siedende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Zur Darstellung des Nitrosodimethyl-m-toluidins wurden 10 Gr. Dimethyl-m-toluidin in 20 Gr. Salzsäure, die mit 30 Gr. Wasser verdünnt wurden, gelöst und unter Abkühlung langsam mit der berechneten Menge von salpetrigsaurem Natron in gesättigter Lösung versetzt; man bringt nun den entstandenen dicken Krystallbrei auf ein Filter, wäscht einmal mit Wasser und dann mit salzsäurehaltigem Alkohol nach. Das salzsaure Nitrosodimethyl-m-toluidin ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich und kann aus letzterem umkrystallisirt werden. Hiebei muss die Vorsicht gebraucht werden, dass immer etwas Salzsäuze zugesetzt wird. Als dieser Zusatz einmal übersehen wurde, verharzte das ganze Product unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, wahrscheinlich durch Wechselwirkung von etwas freiem Nitrosodimethyl-m-toluidin mit dem salzsauren Salz desselben. Es wurden auf die oben angegebene Weise hellgelbe bis grüngelbe, starke Nadeln des salzsauren Salzes erhalten. Zur Darstellung der freien Nitrosobase wird das salzsaure Salz in warmem Wasser gelöst und mit kohlensaurem Natron versetzt. Das Nitrosodimethyl-m-toluidin scheidet sich dann im ersten Moment als grünes Oel ab, krystallisirt aber alsbald in schönen, grünen Blättchen, die von der Mutterlauge getrennt und getrocknet werden. Die eigenthümlich fahl gelbgrün gefärbte Mutterlauge gibt durch einmaliges Ausschütteln mit Benzol an dieses die ganze Menge der gelösten Nitrosoverbindung ab. Das Nitrosodimethyl-m-toluidin krystallisirt aus Aether in grünen Blättchen oder langen Nadeln, die bei 92° schmelzen, aus der mit Ligroïn versetzten Chloroformlösung in moosgrünen Nadeln, in einer Benzollösung bilden sich grosse, dunkelgrüne Krystalle, die Krystallbenzol enthalten und an der Luft durch Verwitterung rasch ihre Farbe und Glanz verlieren. Diese Lösungen sind alle intensiv grün gefärbt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man es in

1) Der dort angegebene Platingehalt stimmt jedoch auf die Formel



$\left[\begin{matrix}C^7H^7\\(CH^3)^2\end{matrix}\right\}NCl\Big]^2 + PtCl^4.$

2) Berl. Ber. 12, 1796.

schönen, grünen, glänzenden Blättchen. Mit Anilin, o-Toluidin etc. erhält man tief stahlblaue Doppelverbindungen, wie sie Schraube beim Nitrosodimethylanilin erhalten und beschrieben hat. Das Nitrosodimethyl-m-toluidin verhält sich vollkommen wie das Nitrosodimethylanilin; es zeigt mit Phenol und Schwefelsäure in der Kälte die Liebermann'sche Reaction nicht. Siedende, verdünnte Natronlauge spaltet es in Dimethylamin und Nitrosokresol. Durch Oxydation entsteht ein Nitroproduct, durch Reduction ein Amidoderivat. Alkoholische Kalilauge gibt eine rothbraune Azoxyverbindung. — *Nitrosokresol.* Trägt man in ein siedendes Gemenge von 90 Thln. Wasser und 10 Thln. Natronlauge, von 1,25 spec. Gew., 2 Thle. salzsaures Nitrosodimethyl-m-toluidin ein, kocht so lange, bis die grünliche Färbung der Flüssigkeit in eine mehr bräunliche übergegangen ist und versetzt die abgekühlte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein schmutzig weisser Niederschlag von freiem Nitrosokresol, das direct abfiltrirt oder mit Aether ausgeschüttelt wird. Beim Abdestilliren der ätherischen Lösung bis zu einem kleinen Volumen, schiesst das Nitrosokresol in kleinen, bräunlichen Nädelchen, oder beim langsamen Verdunsten des Aethers, in centimeterlangen, dicken Nadeln an. Das Nitrosokresol zersetzt sich bei 145—150°. Dasselbe ist etwas löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in farblosen Nädelchen. Leicht löst es sich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Aether; aus Benzol wird es in weissen Nädelchen erhalten, aus Eisessig krystallisirt es in dicken Prismen. Das Nitrosokresol zeigt die Liebermann'sche Reaction in ausgezeichneter Weise. Mit Essigsäureanhydrid behandelt, geht das Nitrosokresol leicht in das prächtig krystallisirende Acetylderivat über; aus Alkohol erhält man dasselbe in schönen, starken Prismen, die bei 92° schmelzen. Das bei der Behandlung des salzsauren Nitrosodimethyl-m-toluidins mit Natronlauge erhaltene Gas wurde in vorgelegter Salzsäure aufgefangen und gab beim Verdunsten der Salzsäure salzsaures Dimethylamin. Löst man das Nitrosokresol in wenig Eisessig und zersetzt diese Lösung mit einer geringen Menge Salpetersäure, so findet heftige Erwärmung und Entwickelung von rothen Dämpfen statt. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem aus kleinen Nädelchen bestehenden Krystallbrei. Dieser wurde aus Eisessig umkrystallisirt; man erhält so lange, schwach gelb gefärbte, prismatische Krystalle, die bei 106° schmelzen. Die Analyse spricht für ein Trinitrokresol. Dasselbe gibt ein in Alkohol unlösliches, braunrothes Kalisalz, welches beim Erhitzen verpufft.

Nitrodimethyl-m-toluidin. Versetzt man eine Lösung des salzsauren Nitrosodimethyl-m-toluidins in Wasser langsam mit übermangansaurem Kali, bis die rothe Farbe verschwindet, extrahirt dann mit viel Aether, so bleibt nach dem Abdestilliren desselben das Nitroprodukt in feinen braungelben Nadeln zurück. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren desselben aus Alkohol und aus Eisessig wurden lange, gelbe Nadeln erhalten, die bei 84° schmolzen. Versuche, durch directes Nitriren des Dimethyl-m-toluidins, das gleiche Nitroderivat zu erhalten, ergaben kein günstiges Resultat. Versetzt man die Lösung des Dimethyl-m-toluidins in 3—12facher Menge Eisessig auch nur mit einem Molekül Salpetersäure, so krystallisirt nach längerem Stehen Dinitrodimethyl-m-toluidin in schönen, gelben Nadeln aus der Eisessiglösung, welches bei 107° schmilzt. Aus der mit Wasser gefällten Mutterlauge erhält man ein Oel, aus welchem mittelst Aether und Alkohol nur geringe Mengen eines bei 83—84° schmelzenden Nitroproductes zu erhalten waren. Nitrirt man mittelst verdünnter Salpetersäure oder kalt gehaltener Salpetersäure und Schwefelsäure, so erhält man in geringer Menge das bei 84° schmelzende Nitroderivat, nebenbei das bei 107° und ein bei 168° schmelzendes Dinitrodimethyl-m-toluidin. Die bei 168° schmelzende Nitroverbindung ist viel schwerer in Alkohol löslich und scheidet sich daraus in kleinen, gelben Krystalldrusen ab. *Bromdimethyl-m-toluidin.* Löst man Dimethyl-m-toluidin in dem 2—3fachen Volumen Salzsäure und fügt eine gesättigte Lösung von etwas mehr als einem Molekül Brom hinzu, giesst die klare, hellgelb gefärbte Flüssigkeit von etwas abgeschiedenem Oele ab und versetzt unter guter Kühlung mit Natronlauge, so scheidet sich ein Oel ab, das zum grössten Theil erstarrt. Die Krystalle werden durch Absaugen vom Oele getrennt, abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das Monobromdimethyl-m-toluidin in glänzenden, weissen Blättchen, die sich fettig anfühlen. Dasselbe siedet bei 276° (Monobromdimethylanilin unter gleichen Umständen bei 264°). Das Destillat erstarrte sofort wieder in der Kühlröhre. Der Schmelzpunkt des einmal umkrystallisirten Bromdimethyl-m-toluidins liegt bei 98°. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht in verdünntem Alkohol; in Ligroin, Benzol, Anilin u. s. w. in jedem Verhältniss löslich. Aus Ligroin wird es in kurzen, dicken Nadeln erhalten. Das sogleich entstandene, flüssige Produkt wurde bis jetzt noch nicht weiter untersucht. Das Bromdimethyl-m-toluidin gibt, in Salzsäure gelöst, mit salpetrigsaurem Natron versetzt, ein gelbes Oel, welches in concentrirten

Säuren löslich ist, durch Wasser aber wieder ausgefällt wird und die Liebermann'sche Reaction zeigt. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, bildet sich ein bei ungefähr 280° siedendes Oel, welches, in Salzsäure gelöst und mit salpetrigsaurem Natron versetzt, sofort wieder das gelbe Oel gibt, so dass wohl aller Analogie nach das Nitrosamin des Brommonomethyl-m-toluidins gebildet wird. *Dimethyltoluylendiamin.* Zur Darstellung der Base wird das salzsaure Nitrosodimethyl-m-toluidin mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt, die concentrirte Lösung mit Natronlauge zersetzt, und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird nun gut getrocknet und der Aether abdestillirt. Die Base siedet unverändert gegen 270° und erstarrt zum grössten Theil in einem Kältegemisch. Zersetzt man das Zinndoppelsalz mit Natronlauge und schüttelt direct mit Aether aus, so erhält man ein reineres Produkt, das vollständig krystallisirt. Die einmal fest gewordene Base besitzt eine grosse Krystallisationsfähigkeit und wird aus Ligroin in langen, weissen Nadeln, aus Benzol in schönen Prismen erhalten, die sich in reinem Zustand an der Luft ziemlich unverändert aufbewahren lassen, während sich die nur etwas unreine Base rasch braun färbt. Das Dimethyltoluylendiamin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, schwerer in Ligroin. Die einmal aus Ligroin umkrystallisirte Base schmilzt bei 28°. Die Salze sind in Wasser leicht löslich. Die Acetylverbindung wurde erhalten durch Behandeln der Base mit Essigsäureanhydrid und wird aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Schmp. 158°. Das daraus dargestellte Platindoppelsalz enthält nach der Analyse 4 Moleküle Krystallwasser. Das *Tetramethyltoluylendiamin* wurde erhalten durch Behandeln der dimethylirten Base mit Salzsäure und Methylalkohol im geschlossenen Rohr (180°) als ein bei ungefähr 260° siedendes Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte; dasselbe verändert sich nicht an der Luft. Mit Jodmethyl vereinigt es sich in der Kälte zu dem aus Wasser in feinen, langen Nadeln zu erhaltenden Jodmethylat, welches bei 160° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmilzt. Dasselbe zersetzt sich bei der Destillation in Jodmethyl und die freie Base. Die Jodbestimmung des Jodmethylats ergab: $C^6H^3{<}^{-CH^3}_{[N(CH^3)^2]^2CH^3J}$. Die tetramethylirte Base gibt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Farbe, die mit Salzsäure verschwindet; ebenso entsteht beim Versetzen der essigsauren Lösung mit salpetrigsaurem Natron eine schöne, blaue Färbung; auf Zusatz von mehr salpetrig-

saurem Natron entsteht ein braunes Oel, nicht die rothen Krystalle, wie beim Tetramethyl-p-phenylendiamin. Durch die Eigenschaft des Dimethyl-m-toluidins eine Nitrosoverbindung zu bilden, ist ein Mittel an die Hand gegeben, auf nicht zu complicirte Weise das Vorkommen des m-Toluidins in rohem Toluidin qualitativ und auch quantitativ mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen.

o-Kresylsuccinimid, $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\ N\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}C^2H^4\end{cases}$, erhielt G. de Bechi[1]) beim Erhitzen von 1 Mol. o-Toluidin mit 1 Mol. Bernsteinsäure. Es bildet glänzende Nadeln, Schmp. 75°; Sdp. 338—340° bei 733 Mm.; löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwerer in Aether. Die entsprechende p-Verbindung schmilzt bei 151° und siedet bei 344—345°; sie ist weniger löslich als die o-Verbindung. Erhitzt man die Kresylsuccinimide mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, so entstehen *Kresylsuccinamide*, $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\ NH\text{-}CO\text{-}C^2H^4\text{-}CO\text{-}NH^2\end{cases}$. Die o-Verbindung schmilzt bei 160°; die p-Verbindung bei 148°; beide bilden weisse, in siedendem Wasser lösliche Blättchen. Aetzbaryt verwandelt sie in *Kresylsuccinaminsäuren*, $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\ NH\text{-}CO\text{-}C^2H^4\text{-}COOH\end{cases}$, glänzende, weisse Nadeln, von den resp. Schmpp. 97° und 157°. Bariumsalze krystallisiren mit je 1 Mol. H^2O. Beim Erhitzen verwandeln sich die freien Säuren unter Verlust von je 1 Mol. H^2O in die entsprechenden Succinimide. Erhitzt man je 2 Mol. Toluidin mit je 1 Mol. Bernsteinsäure, so erhält man die beiden Dikresylsuccinimide, $C^2H^4\begin{cases}CO\text{-}NH\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3\\ CO\text{-}NH\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3\end{cases}$, neben kleinen Mengen von Monokresylsuccinimiden, von welchen man durch siedendes Wasser trennt. Sie bilden weisse Nadeln; die o-Verbindung schmilzt bei 100°, die p-Verbindung bei 256°. Beim Erhitzen zersetzen sie sich in Toluidine und Kresylsuccinimide.

In einem aus der Fabrik von J. Weiler und Söhne stammenden Anilinrückstand haben Carl Hell und Paul Schoop[2]) **p-Toluylendiamin** (Schmp. 99°) aufgefunden[3]), dessen Chlorhydrat, Chloroplatinat, Sulfat und Diacetylderivat (Schmp. 223°) beschrieben werden. Neben diesem festen Toluylendiamin erhielten sie noch eine zwischen 283 und 285° siedende Flüssigkeit, welche alle Eigen-

1) Arch. sc. ph. nat. [3] **1**, 459.
2) Berl. Ber. **12**, 723.
3) S. auch A. W. Hofmann, Berl. Ber. **4**, 812.

schaften solcher Diamine zeigte, jedoch nicht erstarrte, aber mit Eisessig erhitzt beträchtliche Menge des *Diacet-p-toluylendiamins* lieferte, neben einer kleinen Menge eines selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslichen, in langen weissen, haarfeinen Nadeln krystallisirenden Körpers (Schmp. ca. 290°). Werden diese Krystalle mit festem Natronhydrat erhitzt so liefern sie p-Toluylendiamin. Verff. sind daher der Ansicht, dass auch die flüssigen Antheile des Anilinrückstandes im Wesentlichen aus p-Toluylendiamin bestehen.

R. Nietzki [1]) zeigt, dass das von Beilstein und Kuhlberg [2]) aus o-Toluidin dargestellte *Toluylendiamin,* für welches Ladenburg [3]) auf Grund seiner Darstellung und Verhaltens gegen Bittermandelöl die Formel $C^6H^3\overset{1}{CH^3}\overset{2}{NH^2}\overset{5}{NH^2}$, aufgestellt hatte, mit dem von ihm aus o-Amido-azo-m-tolyl durch Reduction erhaltenen Toluylendiamin [4]) identisch ist. R. N. hatte allerdings auch für sein Toluylendiamin die Formel $C^6H^3\overset{1}{CH^3}\overset{2}{NH^2}\overset{5}{NH^2}$ schon früher aufgestellt. Die von L. und die von R. N. angegebene Schmpp. sind 65° und 64°. Beide Substanzen geben mit Acetanhydrid ganz identische bei 220° schmelzende Acetderivate, beide werden durch Eisenchlorid oder ähnliche Oxydationsmittel in Toluchinon verwandelt. R. N. ist der Meinung, dass zur Feststellung der p-Stellung die Chinonreaction allein schon genügt; überhaupt scheint bei genügender Reinheit der Basen ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel allein schon genügend zur Erkennung der relativen Stellung ihrer NH^2gruppen zu sein. Während die o-Verbindungen intensiv gefärbte, metallschillernde, krystallinische Niederschläge abscheiden, zeigen weder die p- noch die m-Verbindungen ähnliche Erscheinungen, während andererseits die letzteren sich wieder durch Abwesenheit der Chinonreaction von den Vorhergehenden unterscheiden. Fast noch charakteristischer ist das verschiedene Verhalten der Basen gegen salpetrige Säure: die p-Verbindungen geben Diazoverbindungen, die m-Verbindungen dem Phenylenbraun analoge Farbstoffe, die o-Verbindungen dagegen ungefärbte, stickstoffhaltige, beständige Verbindungen. Auch die Chrysoïdinbildung kann als charakteristisch für die m-Verbindungen angesehen werden.

Durch Erhitzen von o-Toluylendiamin mit Acetophenon auf 180° haben A. Ladenburg und L. Rügheimer [5]) *Benzenyl-o-*

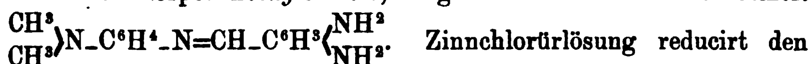
1) Berl. Ber. **12**, 2236.
2) Ann. Ch. Ph. **158**, 335.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 322.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 330.
5) Berl. Ber. **12**, 951.

toluylendiamin, $CH^3_C^6H^3\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_C^6H^5$, dargestellt. Die erhaltene Base stimmte in jeder Beziehung überein mit der von Kelbe [1]) zuerst dargestellten, von C. Meyer [2]) genauer beschriebenen Base. Schmp. 240°; in Alkohol und Chloroform löslich; das salzsaure Salz scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung in Nadeln aus; Sulfat ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Chloroplatinat bildet kleine Nadeln; lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren. Vermischt man o-Toluylendiamin mit *Acetessigester*, so löst sich das Diamin zunächst unter bedeutender Abkühlung auf, dann erwärmt sich die Masse von selbst, es scheidet sich Wasser aus und nach einiger Zeit krystallisirt das Ganze in zu Rosetten vereinigten Nadeln. Aus Alkohol umkrystallisirt ist die Verbindung rein. Sie bildet dann federartig vereinigte, farblose Nadeln, Schmp. 82°. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $CH^3_C^6H^3\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C\langle{}^{CH^3}_{CH^2_COOC^2H^5}$; sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; in HCl leicht löslich, durch Alkalien daraus nicht fällbar. Eisenchlorid färbt die salzsaure und die alkoholische Lösung intensiv grün. Wird die Verbindung auf ca. 116° erwärmt, so zersetzt sie sich in Essigester und *Aethenyltoluylendiamin.*

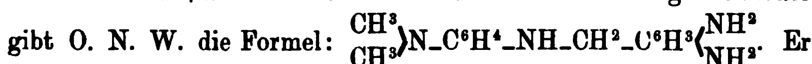
Durch gelinde Oxydation einer Mischung von *m-Toluylendiamin* und *p-Amidodimethylanilin* erhielt Otto N. Witt [3]) einen Farbstoff, den er für den Vertreter einer neuen Klasse von Verbindungen erklärt. Leichter erhält man den Körper übrigens bei Einwirkung von *Nitrosodimethylanilin* auf m-Toluylendiamin. Vermischt man die mit warmem Wasser bereiteten und auf etwa 30° abgekühlten Lösungen von 36 Gr. Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und 24 Gr. m-Toluylendiamin in je 1/2 Liter Wasser, so färbt sich das Gemisch unter Erwärmung intensiv grün. Die Farbe schlägt alsbald in Tiefblau um und aus der Lösung scheiden sich beim ruhigen Stehen zunächst warzige, später schön entwickelte, zu Rosetten vereinigte, flach prismatische, kupferbraun metallisch glänzende Krystalle aus. Die Ausbeute ist sehr bedeutend. Die Krystalle sind nach der empirischen Formel $C^{15}H^{18}N^4HCl + H^2O$ zusammengesetzt. Allmählig zerfallen sie in ein feines Krystallmehl. Der neue Farbstoff löst sich leicht mit kornblumenblauer Farbe in kaltem Wasser, Alkohol

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 294.
2) Inauguraldiss. Hannover 1878.
3) Berl. Ber. **12**, 931; Dingl. pol. J. **233**, 247; Ch. Soc. J. Juni 1879, 356; Monit. scient. [3] **9**, 1013.

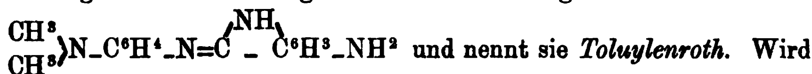
und Eisessig. Säuren in Spuren genügen um die Lösung rothbraun zu machen; Natriumacetat bringt die Blaufärbung wieder zu Stande. Ammoniak und Alkalien fällen die freie Base als Harz. O. N. W. nennt den Körper *Toluylenblau;* er gibt der freien Base die Formel:



$\frac{CH^3}{CH^3}\rangle N_C^6H^4_N{=}CH_C^6H^3\langle\frac{NH^2}{NH^2}$. Zinnchlorürlösung reducirt den Farbstoff sofort. Schwierig lässt sich das Reductionsproduct nur gewinnen und zwar als Zinnchlorürdoppelsalz von der Formel $C^{15}H^{20}N^4\ HCl + SnCl^2$. Der diesem Salz zu Grunde liegenden Base



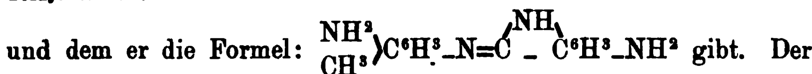
gibt O. N. W. die Formel: $\frac{CH^3}{CH^3}\rangle N_C^6H^4_NH_CH^2_C^6H^3\langle\frac{NH^2}{NH^2}$. Er nennt sie *Leukotoluylenblau.* Kocht man eine Lösung des Toluylenblau's einige Zeit, so entsteht wieder Leukotoluylenblau neben einem neuen rosenrothen Farbstoff, dessen freie Base mittelst Alkalien gefällt und aus Alkohol krystallisirt wird. Die freie Base bildet orangerothe Nadeln und ist nach der Formel $C^{15}H^{16}N^4 + 4H^2O$ zusammengesetzt; bei 150—160° gibt sie ihr Wasser leicht und vollständig ab. O. N. W. gibt dieser Verbindung die Formel:



$\frac{CH^3}{CH^3}\rangle N_C^6H^4_N{=}C\overset{NH}{_}C^6H^3_NH^2$ und nennt sie *Toluylenroth.* Wird Toluylenblau und m-Toluylendiamin in wässriger, mit Essigsäure angesäuerter Lösung 12 St. lang auf 35—40° erhitzt, so entsteht, offenbar nach der Gleichung: $2C^7H^{10}N^2 + \underset{\text{Toluylenblau}}{3C^{15}H^{18}N^4} = \underset{\text{Leukoblau}}{3C^{15}H^{20}N^4} +$



$\underset{\text{Toluylenviolett.}}{C^{14}H^{14}N^4}$, ein neuer Körper, den O. N. W. *Toluylenviolett* nennt



und dem er die Formel: $\frac{NH^2}{CH^3}\rangle C^6H^3_N{=}C\overset{NH}{_}C^6H^3_NH^2$ gibt. Der neue Körper ähnelt dem Toluylenroth in allen Stücken. Die freie Base ist schwerer löslich als die des Roths. Die Lösungen sind fleischfarben und zeigen eine wundervolle, orangegelbe Fluorescenz. Unter gewissen Umständen kann die Base schön krystallisirt erhalten werden, in rothen Krystallen mit grünem Flächenschimmer. Die Base bildet zwei Reihen von Salzen, neutrale, schwer lösliche, schön krystallisirende, von violetter, und saure, von grasgrüner Farbe.

Azoderivate des Toluols (J. Barsilowsky [1]).

Di-p-tolylsulfon, Sulfotoluid, $\overset{1}{CH^3}_C^6H^4_\overset{4,4}{SO^2}_C^6H^4_\overset{1}{CH^3}$, hat

---

1) Mel. ph. ch. **11,** 83; Bull. soc. chim, **31,** 68; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1878, 323.

R. Otto [1]) durch Oxydation des *Di-p-toluolsulfürs* (Schmp. 56—57°, Sdp. über 300°, aus dem Bleimercaptid des Toluolsulfhydrats durch Erhitzen dargestellt) erhalten. So dargestellt schmolz es bei 158° und kochte bei 404,6—405,2° (bei 713,9 Mm. red. auf 0°; Bestimmung mit Crafts' Luftthermometer [2])). Die Verbindung ist identisch mit dem von Deville entdeckten, später von Otto und Gruber, von Michael und Adair, sowie von Beckurts und Otto auf verschiedene Weise erhaltenen Sulfotoluid [3]).

p-Tolyldimethylamidophenylsulfon, $CH^3_C^6H^4_SO^2_C^6H^4_N(CH^3)^2$, entsteht nach W. Michler und Karl Meyer [4]) beim Erwärmen von Dimethylanilin mit p-Tolylsulfochlorid unter analogen Erscheinungen und Bildung derselben Nebenproducte wie die entsprechende Phenylverbindung, pag. 309. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich; Schmp. 95°; wird von conc. Salzsäure bei 180° gespalten in Schwefelsäure, Toluol, Anilin und Chlormethyl, gibt bei Reduction mit Zink und Schwefelsäure Dimethylanilin und Toluolsulfhydrat; rauchende Salpetersäure liefert ein gut krystallisirtes, dreifach nitrirtes Sulfon, welches aus Alkohol in weissgelben Nadeln krystallisirt.

Durch Einwirkung von Schwefligsäure auf die entsprechenden Diazoverbindungen hat F. H. S. Müller [5]) die drei **Toluolsulfosäuren** dargestellt und sie durch folgende Verbindungen charakterisirt: *Toluol-o-sulfosäure*, Chlorid flüssig, Amid Schmp. 153°, Anilid Schmp. 136°, Toluidid Schmp. 134°; *Toluol-m-sulfosäure,* Chlorid flüssig, Amid Schmp. 107°, Anilid Schmp. 72°; Toluidid Schmp. 103°; *Toluol-p-sulfosäure,* Chlorid Schmp. 69°, Amid Schmp. 137°, Anilid Schmp. 103°, Toluidid Schmp. 118°.

C. Fahlberg [6]) hat die aus **flüssigem Toluolsulfochlorid** und Ammoniak entstehenden Produckte näher untersucht. Er fand die Angabe von Beckurts [7]) bestätigt, dass sich neben o-Toluolsulfamid (Schmp. 153—154°) noch ein bei 104—105° schmelzendes Sulfamid finde, welches B. für das Amid der Toluol-m-sulfosäure erklärte, das aber nach C. F. bei Oxydation mit Chromsäuremischung ein Gemenge von p-Sulfaminbenzoesäure, *o-Sulfaminbenzimid* (von C. F. o-Anhydrosulfaminbenzoesäure genannt, siehe bei Sulfobenzoesäure) und saurem o-sulfaminbenzoesaurem Kalium liefert. C. F. schliesst daraus, wohl mit Recht, dass das vermeintliche m-Toluolsulfamid eine

1) Berl. Ber. **12**, 1175.
2) Ann. chim. phys. [5] **14**.
3) Literaturnachw. siehe Abh.
4) Berl. Ber. **12**, 1793.
5) Berl. Ber. **12**, 1348.
6) Amer. Ch. J. **1**, 170; Berl. Ber. **12**, 1048.
7) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 332.

Mischung von o- und p-Toluolsulfamid sei. Zur Bestätigung dieser Annahme stellte er eine Mischung gleicher Theile dieser Amide her und fand, dass dieselbe nach dem Umkrystallisiren aus Wasser feine Nadeln bildete, die theils bei 120°, theils bei 108° schmolzen. Neben diesen beiden Producten findet C. F. übrigens noch in der Reactionsmasse von NH^3 auf flüssiges Toluolsulfochlorid ein bei 186—187° schmelzendes, in langen, weissen Nadeln krystallisirendes *Toluoldisulfamid*, $C^6H^3{<}^{CH^3}_{(SO^2NH^2)^2}$. Dieses ist identisch mit dem von Blomstrand [1]) beschriebenen Körper. Letzterer soll übrigens einem bei 51—52° schmelzenden *Toluoldisulfochlorid* entsprechen. C. F. zeigt nun, dass sowohl p-Toluolsulfochlorid, als auch Toluoldisulfochlorid leicht in flüssigem o-Toluolsulfochlorid, selbst bei —15° löslich sind. Ferner findet C. F., dass sich bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf p-Toluolsulfochlorid die dem obigen Amid entsprechende *Toluoldisulfosäure* in theoretischer Menge bilde.

Peter Claesson und Karl Wallin [2]) haben auf Toluol Chlorsulfonsäure einwirken lassen [3]). Das Reactionsproduct wurde in Eiswasser gegossen; es schieden sich Chloride ab und **Toluolsulfosäuren** gingen in Lösung. Aus 1119 Gr. Toluol und 2800 Gr. Chlorsulfonsäure wurden so erhalten 630 Gr. festes p-Toluolsulfochlorid (neben wenig Sulfotoluid) und 656 Gr. flüssiges Chlorid. Die wässrige Lösung wurde mit Kalk neutralisirt und die gebildeten Calciumsalze in Kaliumsalze übergeführt. Aus diesen wurden Chloride dargestellt und so noch 568 Gr. festes Chlorid und 275 Gr. flüssige Chloride erhalten. Das p-Chlorid wurde durch Krystallisation aus alkoholfreiem Aether gereinigt und dann durch Kochen mit Wasser in die entsprechende Säure überführt. Die flüssigen Chloride wurden in Amide verwandelt und diese dann durch fractionirte Krystallisation in o-Amid (Schmp. 153—154°) und m-Amid (Schmp. 107—108°) zerlegt. Die gereinigten Amide wurden durch Erhitzen mit Salzsäure in die entsprechenden Säuren verwandelt. Verff. beschreiben nun die drei Toluolmonosulfosäuren, welche also gleichzeitig aus Toluol entstehen, wie folgt:

1) Berl. Ber. 5, 1084.
2) Berl. Ber. 12, 1848.
3) Vergl. auch Beckurts und Otto, Jahresber. f. r. Ch. 1878, 281.

	Parareihe	Metareihe	Orthoreihe
Säuren	$HOSO^2C^7H^7+H^2O$ krystallisirt besser als die isomeren Säuren in länglichen, dicken Blättern oder flachen Prismen; zerfliesslich	$HOSO^2C^7H^7+H^2O$ sehr dünne Krystallschuppen, äusserst leicht löslich und stark zerfliesslich	$HOSO^2C^7H^7+2H^2O$ dünne, sehr leicht lösliche Blätter, zerfliesslich
Kaliumsalze	$KOSO^2C^7H^7+H^2O$ lange, salpeterähnliche Prismen; ziemlich leicht löslich	$KOSO^2C^7H^7+H^2O$ haarfeine Nadeln oder zu Warzen vereinigte, dünne Blätter, sehr leicht löslich	$KOSO^2C^7H^7+H^2O$ schöne Tafeln von rhombischem oder nahe quadratischem Habitus, ziemlich leicht löslich
Natriumsalze	$NaOSO^2C^7H^7+3H^2O$ rectanguläre Tafeln, leicht löslich	$NaOSO^2C^7H^7+H^2O$ (?) langgezogene Krystallblätter, sehr leicht löslich	$NaOC^7H^7+H^2O$ gleicht dem Kalisalze, ziemlich leicht löslich
Ammoniumsalze	$NH^4OSO^2C^7H^7$ leicht lösliche Krystallschuppen ohne Krystallwasser	$NH^4OSO^2C^7H^7$ leichtlösliche Krystallschuppen ohne Krystallwasser	$NH^4OSO^2C^7H^7$ dünne, leichtlösliche Blätter ohne Krystallwasser
Silbersalze	$AgOSO^2C^7H^7$ krystallisirt gut in langen Tafeln, ohne Krystallwasser, weniger leicht löslich	$AgOSO^2C^7H^7$ leichtlösliche Blätter oder Prismen ohne Krystallwasser	$AgOSO^2C^7H^7$ schwerlöslich in Wasser, fällt bei Abkühlen der Lösung in dünnen Schuppen aus, ohne Krystallwasser
Calciumsalze	$Ca(OSO^2C^7H^7)^2+4H^2O$ krystallisirt gut in wahrscheinlich monoklinen Prismen, leicht löslich	$Ca(OSO^2C^7H^7)^2+3H^2O$ lange, haarfeine Nadeln, äusserst leicht löslich	$Ca(OSO^2C^7H^7)^2$ beim Abkühlen der Lösung fallen schnell blättrige, schwerlösliche Krystalle ohne Krystallwasser
Bariumsalze	$Ba(OSO^2C^7H^7)^2+H^2O$ bei hinreichender Concentration gesteht die Salzlösung zu einem Gallert von langen, haarfeinen, zu Bündel geordneten Krystallen, ziemlich leicht löslich; 1 Th. Salz löst sich in 4.8 Th. Wasser von 12°	$Ba(OSO^2C^7H^7)^2+H^2O$ krystallisirt undeutlich, leicht löslich; 1 Th. Salz löst sich in 4.4 Th. Wasser von 12°	$Ba(OSO^2C^7H^7)^2+H^2O$ setzt sich beim Abkühlen der Lösung in sehr dünnen Blättern oder Schuppen ab, schwerlöslich, 1 Th. Salz löst sich in 26 Th. Wasser von 12°
Bleisalze	$Pb(OSO^2C^7H^7)^2$ krystallisirt in langen Nadeln, ohne Krystallwasser, weniger leicht löslich	$Pb(OSO^2C^7H^7)^2+3H^2O$ kleine, dünne Blätter, leicht löslich	$Pb(OSO^2C^7H^7)^2+H^2O$ das Salz setzt sich beim Abkühlen der Lösung in Krystallschuppen ab, schwer löslich

	Parareihe	Metareihe	Orthoreihe
Magnesiumsalze	$Mg(OSO^2C^7H^7)^2 + 6H^2O$ krystallisirt gut in grossen Tafeln, leicht löslich	$Mg(OSO^2C^7H^7)^2 + 8H^2O$ dünne, rechtwinklige Tafeln, leicht löslich	$Mg(OSO^2C^7H^7)^2 + 7H^2O$ krystallisirt gut in länglichen Tafeln oder in Nadeln, leicht löslich
Zinksalze	$Zn(OSO^2C^7H^7)^2 + 6H^2O$ krystallisirt in vierseitigen, zugespitzten Prismen, leicht löslich	$Zn(OSO^2C^7H^7)^2 + 7H^2O$ rechtwinklige, dünne Blätter, leicht löslich	$Zn(OSO^2C^7H^7)^2 + 7H^2O$ grosse Prismen, leicht löslich
Cadmiumsalze	$Cd(OSO^2C^7H^7)^2 + 6H^2O$ krystallisirt in grossen, rechtwinkligen Tafeln, leicht löslich	$Cd(OSO^2C^7H^7)^2 + 5H^2O$ krystallisirt ziemlich gut in kleinen, schiefwinkligen Tafeln, leicht löslich	$Cd(OSO^2C^7H^7)^2 + 2H^2O$ kleine Krystallblätter von rechtwinkliger Form, sehr leicht löslich, grosse Neigung zur Efflorescens
Mangansalze	$Mn(OSO^2C^7H^7)^2 + 6H^2O$ rechtwinklige Tafeln, ziemlich leicht löslich	$Mn(OSO^2C^7H^7)^2 + 7H^2O$ krystallisirt gut theils in breiten, dünnen Tafeln, theils in zu strahligen Bündeln geordneten Formen, leicht löslich	$Mn(OSO^2C^7H^7)^2 + 2H^2O$ kleine, quadratische Tafeln, sehr leicht löslich, hat grosse Neigung zur Efflorescens
Kupfersalze	$Cu(OSO^2C^7H^7)^2 + 6H^2O$ krystallisirt theils in schiefwinkligen Tafeln, theils in Nadeln; leicht löslich	$Cu(OSO^2C^7H^7)^2 + 4H^2O$ kleine, undeutliche Krystallblätter; leicht löslich	$Cu(OSO^2C^7H^7)^2 + 4H^2O$ sechsseitige, blättrige Krystalle, leicht löslich
Amide	$NH^2SO^2C^7H^7$ krystallisirt aus Wasser und Alkohol in kleinen Krystallblättern; schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol; 1 Th. Amid löst sich in 515 Th. Wasser von 9°; 1 Th. Amid löst sich in 13.5 Th. Alkohol von 5°; Schmelzpunkt 136°	$NH^2SO^2C^7H^7$ krystallisirt aus Wasser und Alkohol in länglichen Blättern; schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol; 1 Th. Amid löst sich in 248 Th. Wasser von 9° 1 Th. Amid löst sich in 5.7 Th. Alkohol von 5° Schmelzp. 107—108°	$NH^2SO^2C^7H^7$ krystallisirt aus Wasser und Alkohol in quadratischen Octaëdern, bisweilen in Prismen, beinahe unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol; 1 Th. Amid löst sich in 958 Th. Wasser von 9° 1 Th. Amid löst sich in 28 Th. Alkohol von 5°, Schmelzp. 153—154°

Aus dieser Untersuchung geht hervor: 1) dass die Metasäure kein Gemisch von Ortho- und Parasäuren ist, wie **Fahlberg** angibt. Wassergehalt, Habitus und Löslichkeitsverhältnisse trennen scharf die Salze der Metasäure von denen der isomeren Verbindungen; 2) dass nicht nur die Amide, sondern auch die Barium-, Calcium- und Silbersalze zur Trennung der Ortho- und Metasäuren

benutzt werden können; 3) dass die Ortho- und Metasäuren, die auf indirectem Wege aus Brom-, Nitro- und Amidotoluolen dargestellt sind, in ihren Salzen keine Uebereinstimmung mit den auf directem Wege dargestellten Säuren zeigen. So z. B. gibt Terry an, dass das Orthobariumsalz in Wasser leicht löslich ist, Müller, v. Pechmann und Pagel, dass das Metabariumsalz 2 Mol. Wasser hat. Terry beschreibt das Orthobleisalz als leicht löslich mit 4 Mol. Krystallwasser, Müller und Pagel geben für das Metableisalz 2 Mol. Wasser, v. Pechman 1 Mol. an. Terry beschreibt das Orthocalciumsalz als ungewöhnlich leicht löslich. Auch in den Angaben der Eigenschaften der Calciumsalze und Amide sind Differenzen, und dies sind die einzigen Verbindungen, die vorher dargestellt sind. Bezüglich der Literaturnachweise vgl. die Abh.

Durch Schmelzen von Blomstrand's **α-Toluoldisulfosäure**[1]) mit KOH bei 200—205° erhielt C. Brunner[2]) o-Kresol-p-sulfosäure, $C^6H^3\overset{1}{CH^3}\overset{2}{OH}\overset{4}{SO^3H}$, welche schon früher von Engelhardt und Latschinoff[3]), sowie von Hayduck[4]) beschrieben worden war. C. Br. macht hierüber folgende Angaben: Die freie Säure bildet an der Luft zerfliessliche Nadeln; ihre Lösung gibt mit Eisenchlorid violette Farbenreaction, die auf Zusatz von Mineralsäuren und Alkohol verschwindet. Sie enthält bei 100° noch $^1/_2$ Mol. H^2O; wasserhaltig schmilzt sie bei 80—81°. Bariumsalz, $C^6H^3CH^3OHSO^3ba + {^1/_2}H^2O$, kleine, prismatische Krystalle. Kaliumsalz, $C^7H^7SO^4K + 2H^2O$, wohlausgebildete, lange Prismen; in heissem Alkohol leicht löslich; schmilzt bei 225—230° ohne Zersetzung; verliert bei 140° das Wasser. Bleisalz, $C^7H^4SO^4pb + {^3/_4}H^2O$, lange, seideglänzende Nadeln, in kaltem Alkohol wenig, in heissem leicht löslich. Kupfersalz, $C^7H^7SO^4cu + 4H^2O$, grosse, blaue Tafeln. Silbersalz, concentrisch vereinigte Nadeln, die sich am Lichte schwärzen. Zinksalz, $(C^7H^7SO^4)^2Zn + 10{^1/_2}H^2O$, grosse, farblose Prismen. Calciumsalz, $(C^7H^7SO^4)^2Ca + 1{^1/_2}H^2O$, sternförmig gruppirte Nadeln. Natriumsalz, $C^7H^7SO^4Na + 2H^2O$, Tafeln oder Blättchen. Ammoniumsalz concentrisch vereinigte Prismen. Cadmiumsalz Nadeln oder Prismen. Wird die α-Toluoldisulfosäure oxydirt (Oxydation wird genau beschrieben), so entsteht, wie schon Blomstrand fand, eine *Disulfobenzoësäure,* deren neutrales Bariumsalz, $C^7H^3S^2O^8ba^3 + 7H^2O$, in feinen Nadeln krystallisirt; das Kupfersalz, $C^7H^3S^2O^8cu + 4{^1/_2}H^2O$, bildet blaugrüne, mikroskopische Krystalle, welche bei

1) Berl. Ber. **5**, 1084.
2) Wien. Ber. **78**, II. 665.
3) Zeitschrift f. Ch. 1869, 621.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 370.

215° noch 1 H^2O zurückhalten. Schmilzt man diese Disulfobenzoësäure mit Kali, so entsteht zunächst eine *Sulfoxybenzoësäure* und weiter eine *Dioxybenzoësäure*. Diese letztere ist die Säure von Ascher [1]). Ihr Bariumsalz ist $(C^7H^5O^4)^2Ba + 2^1/_2H^2O$. Ascher erhielt das Ba-salz wasserfrei. Mit Bimstein gemengt zersetzt sich das Bariumsalz unter Bildung von Resorcin.

E. Baumann [2]) zeigt, dass **p-Kresol** im Organismus (der Hunde) in p-Oxybenzoësäure und weiter in *Phenol* und CO^2 umgewandelt wird. o-Kresol erscheint im Harn der damit gefütterten Thiere nicht als Salicylsäure, sondern wie es scheint als *Toluhydrochinon* und hauptsächlich in Form von o-Kresolschwefelsäure. Dass *p-Kresol* bei der Fäulniss von Tyrosin entsteht, bewies Th. Weyl [3]). Auch E. Baumann und L. Brieger [4]) machen Mittheilung über die Entstehung von Phenolen (p-Kresol, o-Kresol und Phenol) bei der Fäulniss der Eiweisskörper.

Versetzt man eine wässrige Lösung von *p-Kresol* mit Bromwasser, so entsteht ein Niederschlag, der nach dem Trocknen eine der Formel $C^7H^4Br^4O$ nahezu entsprechende Zusammensetzung hat und bei 108—110° unter Bromentwicklung schmilzt, sich aber sowohl im trocknen, als auch im feuchten Zustande bald verändert. Hebt man ihn unter Wasser auf, so verwandelt er sich allmählig unter Kohlensäureentwicklung in Tribromphenol. Jedoch wird aus p-Kresollösungen nie eine der Verbindung $C^7H^4Br^4O$ entsprechende Menge Niederschlag gebildet; es scheinen sich also auch lösliche Verbindungen zu bilden. (E. Baumann und L. Brieger [5])).

Aethylbenzol, $C^6H^5_C^2H^5$, erhielt M. Balsohn [6]), neben *Di-* und *Triäthylbenzol* und höher siedenden Verbindungen, beim Einleiten von trocknem Aethylengas in schwach erwärmtes Benzol, welches mit etwa dem 8ten Theil seines Gewichtes an Aluminiumchlorid vermischt war. Aethylen wurde reichlich absorbirt; die Reaction dauerte mehrere Tage lang. Aus 400 Gr. Benzol, 50 Gr. Aluminiumchlorid und ca. 280 Gr. Aethylen wurden nach Abdestilliren überschüssigen Benzols erhalten: 170 Gr. bei 135 bis 137°, 135 Gr. bei 179—185°, 75 Gr. bei 214—218° und 20 Gr. höher Siedendes. Das erstere war Aethylbenzol, das zweite Diäthylbenzol und das dritte Triäthylbenzol. Zuweilen wurde auch ein krystallisirtes Product erhalten, welches Hexaäthylbenzol und

1) Ann. Ch. Ph. **161**, 10.
2) Z. phys. Ch. **8**, 250.
3) Z. phys. Ch. **8**, 312; Berl. Ber. **12**, 354.
4) Z. phys. Ch. **8**, 149.
5) Berl. Ber. **12**, 804.
6) Bull. soc. Chim. **31**, 539.

identisch mit dem von **Albright**, **Woolworth** und **Morgan** beschriebenen Körper [1]) zu sein schien. Auf Aluminiumchlorid allein reagirt *Aethylen* unter Bildung eines flüssigen Productes, welches von Wasser unter lebhafter Wärmeentwicklung zersetzt wird. In einer zweiten Mittheilung zeigt M. B. [2]), dass sich Aethylbenzol, wenn auch in geringer Menge, beim Erhitzen von Benzol, Aether und Chlorzink auf 180° bildet.

Bei gemässigter Oxydation von *Aethylbenzol* (durch CrO^3 in Eisessig) erhielten C. **Friedel** und **Bahlson** [3]) Acetophenon.

p-Bromäthylbenzol erhielten H. **Aschenbrandt** und P. **Jannasch** [4]) als sie p-Dibrombenzol mit der zur Darstellung von Diäthylbenzol bei Weitem unzureichenden Menge von Jodäthyl und Natrium in ätherischer Lösung behandelten. Es bildet eine schwere, in Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit, Sdp. 205°, angenehm anisartig riechend.

P. **Spica** [5]) hat *Benzylcyanid* und das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff daraus entstehende *Phenylacetothiamid* in warmer, alkoholischer Lösung durch Zink und Salzsäure reducirt und bei Verarbeitung der Rohproducte nahezu dieselben Verbindungen erhalten, nämlich Salmiak, die Chlorhydrate von Mono-, Di- und Triphenyläthylamin; letzteres übrigens nur bei Reduction des Benzylcyanids. Das Chlorhydrat der primären Base schmolz bei 260°, das der secundären bei 216—217°, das der tertiären bei 137—138°. Ein früher von **Spica** und **Columbo** aus Phenylacetothiamid erhaltenes, bei 230° schmelzendes Chlorhydrat erwies sich als ein Gemenge der Chlorhydrate der primären und secundären Base. Nur das Chloroplatinat der primären Base ist in Wasser schwer löslich. *Phenyläthylamin*, $C^6H^5_CH^2_CH^2_NH^2$, ist eine stark alkalisch reagirende, unangenehm riechende, farblose Flüssigkeit, in Wasser ziemlich löslich, specifisch leichter als dieses; Sdp. 163° (bei 758 Mm.); geht an der Luft in ein krystallinisches Carbonat über. *Diphenyläthylamin*, $(C^8H^9)^2NH$, siedet bei über 360°, und bei 335—337° unter 603 Mm; wenig löslich in Wasser, schwerer als Wasser; nur schwach alkalisch; scheint nicht CO^2 aus der Luft anzuziehen. *Triphenyläthylamin*, $(C^8H^9)^3N$, ist ölig, in Wasser kaum löslich; alkoholische Lösung reagirt alkalisch. *Phenyläthylharnstoff*, $(C^8H^9)_NH_CO_NH^2$, aus dem Chlorhydrat und Kaliumcyanat, lange, farb-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 334.
2) Bull. soc. chim. **32**, 617.
3) Bull. soc. chim. **32**, 615.
4) Berl. Ber. **12**, 1306.
5) Gaz. ch. it. **9**, 555; Berl. Ber. **13**, 204.

lose Nadeln; Schmp. 112°. *Diphenyläthylharnstoff*, $(C^8H^9)^2{=}N{-}CO{-}NH^2$, aus dem Chlorhydrat des Diphenyläthylamins und Kaliumcyanat, lange, dünne Nadeln; Schmp. 108—109°.

Erhitzt man das Chlorhydrat des *Phenyläthylamins*, $C^6H^5{-}CH^2{-}CH^2{-}NH^2\ HCl$, (Schmp. 217°) [1]) zum Sieden, so zersetzt es sich in Salmiak, *Styrol* und *salzsaures Diphenyläthylamin*, $(C^6H^5{-}CH^2{-}CH^2)^2NH\ HCl$, welches bei 265° schmilzt (M. Fileti und A. Piccini [2])).

Triamidoäthylbenzolsulfosäure, $C^6H^3\begin{cases}NH^2\\SO^3H\\C^2H^3(NH^2)^2\end{cases}$, vgl. p. 236.

Unter dem Titel: »Ueber die Trennung des **o-Xylols** von seinen Isomeren und über ein neues Xylidin« bringt E. Wroblewsky [3]) eine Mittheilung, in welcher er zeigt, dass wenn man Steinkohlentheerxylol, das nach O. Jacobson alle drei Dimethylbenzole enthält, nach Fittig's Methode mit Salpetersäure behandelt, dann nitrirt und schliesslich amidirt, ein Gemisch von Xylidinen des o- und m-Xylols erhalten wird. Er erhitzte dieses Gemisch mit Eisessig drei Tage lang und destillirte dann. Unter 310° siedend blieb unverändertes Xylidin, über 329° ging bei 127° schmelzendes Acetxylidid (Derivat des m-Xylol) über. Die nieder siedenden Antheile wurden von Neuem mit Eisessig erhitzt und destillirt. Das unter 310° übergehende war Amido-o-xylol, das *neue Xylidin*. Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt, mit einem schwachen Geruche, der an Anilin erinnert. Es siedet bei 215°, krystallisirt nicht bei einer Abkühlung bis zu —20° und hat das spec. Gew. 0.9942 bei 20°. Mit Säuren gibt es ausgezeichnet krystallisirte Salze. Das *salzsaure* Salz, $C^6H^2(CH^3)^2HNH^2HCl + {}^1/_2H^2O$, erhält man durch Auflösen des Xylidins in Chlorwasserstoffsäure. Dieses Salz löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt in grossen, dichten Tafeln. Es lässt sich wie Salmiak sublimiren und wird aus der wässrigen Lösung durch starke Salzsäure niedergeschlagen. Das *salpetersaure* Salz, $C^6H^2(CH^3)^2H(NH^2)NHO^3$, wird durch Auflösen des Xylidins in Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt in grossen, rhombischen Tafeln, die leicht rosa gefärbt sind. Die Löslichkeit in Wasser ist gleich 2.70 Th. des Salzes auf 100 Th.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 479. Nach neueren Beobachtungen ist die Base flüssig. Die bei 101—104° schmelzende Substanz, welche für die freie Base gehalten wurde ist das Carbonat s. oben p. 350.

2) Gaz. ch. it. **9**, 294; Berl. Ber. **12**, 1308.

3) Berl. Ber. **12**, 1226.

Wasser. Das saure *schwefelsaure* Salz, $C^6H^3(CH^3)HNH^2H^2SO^4 + 2^1/_2H^2O$, bildet sich durch Auflösen des Xylidins in Schwefelsäure. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich; es krystallisirt in grossen, weissen, glänzenden Tafeln, enthält Krystallwasser, verliert aber beim Trocknen unter dem Exsiccator bei weitem nicht alles Wasser, sondern nur 2.5 pCt., beim Trocknen bis zu 110° verliert es 6 pCt. und bis zu 135° 10 pCt., wobei es zugleich schmilzt. Selbst bei directem Erwärmen des Salzes bis 135° war es nicht möglich, alles Wasser zu entfernen. Das saure *oxalsaure* Salz, $C^6H^3(CH^3)^2HNH^2 \cdot C^2H^2O^4$, wird durch Auflösen des Xylidins in Oxalsäure erhalten. *Acetxylid,* $C^6H^3(CH^3)^2H \cdot NH \cdot C^2H^3O$, ist eine krystallinische, in Alkohol- und Essigsäure leicht, auch in Wasser nicht schwer lösliche Substanz. Aus einer schwachen Alkohollösung krystallisirt das Acetxylidin in schönen Tafeln mit weissem Glanze. Es schmilzt bei 131—132°. Beim Versuch das Xylidin nach Griess' Methode zu entamidiren, erhielt man Nitro-o-xylol, Schmp. 56°. Aus den mitgetheilten Eigenschaften schliesst E. W., dass dieses Xylidin ein Derivat des o-Xylidins sei.

Nach Engler [1]) enthält das amerikanische Petroleum ca. 0,2% **Cumol,** welches als *Tribromcumol* bestimmt wurde.

Normalpropylbenzol wurde von Rich. Meyer und A. Baur [2]) in die Sulfosäure verwandelt. Deren Kaliumsalz wurde oxydirt, gab jedoch keine Oxypropylbenzolsulfosäure. *Cumol* aus Cuminsäure wurde nun in die Sulfosäure überführt. Diese lieferte mit Kaliumpermanganat oxydirt eine *Oxypropylbenzolsulfosäure.* Zur Vergleichung wurden Normalpropylbenzolsulfosäure und Oxypropylbenzolsulfosäure in die entsprechenden Amide verwandelt. *Normalpropylbenzolsulfamid* ist ein selbst in kochendem Wasser recht schwer löslicher Körper, der daraus in fischschuppenähnlichen, glänzenden Krystallen erhalten wird. Er schmilzt bei 110°. *Cumolsulfamid*, weniger schön als das vorige; schmilzt bei 107—108°. Das aus dem Oxydationsproduct der Cumolsulfosäure dargestellte Amid ist schon dem Aeusseren nach mit keinem der beiden vorigen zu verwechseln; sein Schmelzpunkt liegt bei 152°. Es ist aber kein Amid der Oxypropylbenzolsulfosäure, sondern es findet bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids eine Abspaltung von Wasser statt unter Bildung einer ungesättigten Verbindung. Das erhaltene Amid ist daher *Propenylbenzolsulfamid,* $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C^3H^5\\SO^2_NH^2\end{matrix}\right.$, und dem

1) Berl. Ber. **12,** 2187.

2) Berl. Ber. **12,** 2238.

entspricht ganz sein Verhalten. Seine alkoholische Lösung entfärbt in der Kälte energisch Brom, während Cumolsulfamid sich gegen dasselbe Reagens unter gleichen Bedingungen vollkommen indifferent verhält.

P. Spica [1]) hat *Cumol aus Cuminsäure* in *Sulfosäure* übergeführt und ausser der bereits von Fittig, Schäffer und König [2]) beschriebenen Säure noch eine isomere Cumolsulfosäure erhalten, deren Bariumsalz sich in den letzten Mutterlaugen der Krystalle des von F., Sch. u. K. beschriebenen Bariumsalzes befand. Nach der Beobachtung von Spica ist die von F., Sch. u. K. beschriebene Cumolsulfosäure eine p-Verbindung. Deren Bariumsalz krystallisirt leicht und enthält 1 Mol. H^2O. Die Isomere ist Cumol-o-sulfosäure; ihr Bariumsalz krystallisirt schlecht; es hat die Formel $(C^9H^{11}SO^3)^2Ba+3H^2O$ (oder $3^1/_2 H^2O$). Das Bleisalz der p-Säure ist $(C^9H^{11}SO^3)^2Pb+H^2O$, das der o-Säure $(C^9H^{11}SO^3)^2Pb+3H^2O$; Letzteres ist leichter löslich als Ersteres. Die Natriumsalze beider Sulfosäuren wurden in *Chloride* und *Sulfamide* verwandelt. Das Chlorid der ersteren Säure war viel dickflüssiger als das der letzteren. Mit alkoholischem Ammoniak erhitzt gab es eine ölige Masse, welche mit Wasser in Berührung allmählig fest wurde und die durch Krystallisation aus verdünntem Weingeist sich in zwei schön krystallisirende Verbindungen von den Schmpp. 106,5—107° und 95,5—97° zerlegen liess. Beide Verbindungen waren nach der Formel $C^9H^{11}SO^2NH^2$ zusammengesetzt. Das Chlorid der zweiten Säure gab ein öliges Amid, welches nicht zum Erstarren zu bringen war. Durch Oxydation wurde aus dem bei 106,5—107° schmelzenden Amid eine *Oxybenzoësäure* vom Schmp. 204—205°, aus dem öligen eine solche vom Schmp. 150—170° erhalten. Das bei 96,5 bis 97° schmelzende Amid hält P. S. für das *reine* der zweiten Sulfosäure entsprechende Amid. Ferner wurden aus beiden Sulfosäuren durch Schmelzen mit KOH Cumophenole erhalten. Die p-Säure gab das von Paternò und Spica [3]) beschriebene, bei 61° schmelzende, bei 226—227,5° unter 756,05 Mm. Druck siedende Cumophenol, die o-Säure ein *flüssiges Cumophenol*, Sdp. 218,5° (bei 756,18 Mm. Druck). Das feste Cumophenol gab einen bei 219,7 bis 220,7° unter 757,71 Mm. Druck siedenden flüssigen *Aethyläther*, der bei Oxydation mit Chromsäuremischung *Aethyl-p-oxybenzoësäure* liefert, während aus dem flüssigen Cumophenol ein bei 213° (un-

1) Gaz. ch. it 9, 433.
2) Ann. Ch. Ph. 149, 329.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 266.

corr.) siedender Aethyläther erhalten wurde, der bei Oxydation eine flüssige Säure (wahrscheinlich Aethylsalicylsäure) neben einer Spur bei 194° schmelzender Säure (wahrscheinlich Aethyl-p-oxybenzoë-säure) lieferte.

p-Aethyltoluol liefert nach J. Remsen und H. N. Morse[1]) bei Einwirkung von Brom in der Kälte nur ein Monobromproduct $C^6H^3\overset{1}{CH^3}\overset{4}{C^2H^5}\overset{2}{Br}$, welches durch Oxydation mittelst Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure in *Brom-p-toluylsäure* (Schmp. 203—204°; Ba-salz + $4H^2O$) überführt wird. Verff. knüpfen hieran theoretische Betrachtungen über die Oxydation aromatischer Verbindungen, auf welche verwiesen sei.

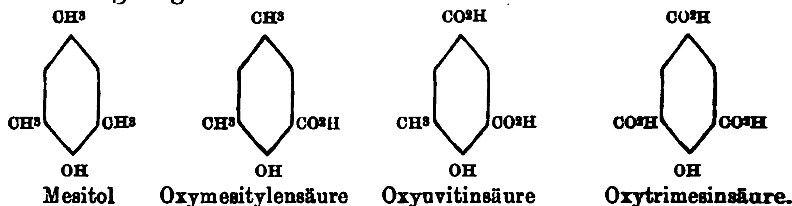
Robinet[2]) hat aus **Mesitylen** ein Monochlor-, Dichlor- und Dibrommesitylen hergestellt, welche die Halogenatome in den Seitenketten enthalten. Die Verbindungen sind nicht beschrieben.

Ueber die Zersetzung des mesitylensulfosauren Kaliums durch schmelzendes Kalihydrat und das daraus zunächst entstehende **Mesitol** berichtet O. Jacobsen[3]). Zunächst zeigt Verf., dass die älteren Angaben von Fittig und Hoogewerff[4]) irrthümlich sind, wornach sich aus dem erwähnten Sulfosalz zuerst Oxymesitylensäure bilden soll, aus welcher dann bei weiterem Schmelzen mit KOH ein Xylenol entstehen soll. Die Thatsache, dass sich beim Schmelzen von mesitylensulfosaurem Kalium mit KOH bei niederer Temperatur vorwiegend Oxymesitylensäure, bei höherer Temperatur vorwiegend Mesitol bildet, erklärt O. J. damit, dass er zeigt, wie das auch bei niederer Temperatur sich zuerst bildende Mesitolkalium ungeschmolzen und mit dem KOH gemischt bleibend, von diesem allmählig zu Oxymesitylensäure oxydirt wird, während es bei höherer Temperatur schmelze, sich von dem KOH trenne und dann nur langsam und höchst unvollständig oxydirt werde. Das *Mesitol* erkennt O. J. identisch mit dem von Biedermann und Ledoux[5]) beschriebenen. Langstrahlig krystallinische Masse von phenolartigem Geruch; Schmp. 68°; Sdp. 219,5° (Th. i. D.) bei 763 Mm.; sublimirt schon unter seinem Schmelzpunkt in langen, feinen Nadeln. In Wasser nur sehr wenig, in Alkohol und Aether äusserst leicht löslich. Lösungen geben mit Eisenchlorid keine Färbung. Die Kaliumverbindung des Mesitols ist in conc. Aetzlauge schwer löslich, in den geschmolzenen Alkalien ganz unlöslich. In gelinde er-

1) Amer. Ch. J. **1**, 138.
2) Bull. soc. chim. **31**, 241.
3) Ann. Ch. **195**, 265; siehe auch Jahresber. f. r. Ch. 1878, 359.
4) Ann. Ch. Ph. **150**, 333.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 287.

wärmter conc. Schwefelsäure löst sich das Mesitol leicht auf; beim Erkalten krystallisirt in Nadeln die wasserfreie *Mesitolsulfosäure;* Bariumsalz, leicht lösliche, sternförmig vereinigte Nadeln oder Blättchen; Natriumsalz, äusserst leicht lösliche, kleine, flache Prismen; die Salzlösungen werden durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt. — Brom in Eisessig erzeugt mit Mesitol ein *Monobrommesitol,* verfilzte, seideglänzende Nadeln, Schmp. 80°, welches mit Brom noch weiter reagirt und ein *Dibrommesitol,* grosse, spröde, farblose Prismen oder spiessige Nadeln, Schmp. 150° gibt. Ist während der Einwirkung des Broms auf Mesitol Wasser zugegen, so entsteht ein *Dibrom-m-xylolchinon,* $C^8H^6Br^2O^2$ (Fittig und Hoogewerff's vermeintliches *Dibromxylenol*), goldgelbe spitzwinkelig rhombische Blätter, Schmp. 176° (corr.). Durch vorsichtiges Erhitzen kann man die Substanz unverändert verflüchtigen. In Wasser und Alkalicarbonaten unlöslich; mässig conc. Kalilauge löst schon in der Kälte zu einer dunkelbraunen, bei grosser Verdünnung goldgelben Flüssigkeit; aus dieser alkalischen Flüssigkeit wird durch Aether nichts ausgeschüttelt; übersättigt man mit Salzsäure, so nimmt der Aether eine neue Verbindung auf, welche beim Verdunsten als eine halbflüssige, nach längerer Zeit zum Theil krystallinisch werdende, in Aether und in Alkohol sehr leicht lösliche, intensiv rothgelbe Masse zurückbleibt. Die ätherische Lösung dieser neuen Verbindung ist rein goldgelb. Die alkoholische wird rasch braun, beim Erwärmen dunkelbraun. Natriumamalgam entfärbt die Lösung, die Lösung wird aber an der Luft wieder braun. — Schmilzt man Mesitol längere Zeit bei niederer Temperatur mit KOH so entsteht zunächst die von Fittig und Hoogewerff näher beschriebene *Oxymesitylensäure.* O. J. findet den Schmp. 179°. Er beschreibt Ba-, Ca-, Zn-, K- und NH^4-salz, Methylester (ölförmig). Erhitzt man diese Oxymesitylensäure mit conc. Salzsäure auf 200—205° so entsteht m-Xylenol, $C^6H^3\overset{1}{O}H\overset{2}{C}H^3\overset{4}{C}H^3$. — War das mesitylensulfosaure Kalium, welches man der Kalischmelze unterworfen hatte, nicht ganz rein und aus gewöhnlichen, käuflichen Mesitylen hergestellt, so haftet der Oxymesitylensäure ein Gemenge von p- und o-Homosalicylsäure an. Wird mesitolsulfosaures Kalium mit KOH bei niederer Temperatur geschmolzen, so entsteht gleichfalls Oxymesitylensäure. — Schmilzt man die Sulfosäure des dem Mesitylen homologen *s-Aethyldimethylbenzols* mit KOH so erhält man eine bei 147—149° schmelzende Säure $C^6H^2\overset{1}{O}H\overset{2}{C}H^3\overset{4}{C}^2H^5\overset{6}{C}O^2H$, der O. J. diese Formel gibt. — Mit der Bil-

dung der Oxymesitylensäure ist aber die Reaction des KOH auf Mesitol nicht beendigt; bei längerem Schmelzen entsteht neben einer kleinen Menge *Oxytrimesinsäure* eine *Oxyuvitinsäure*, $C^6H^3CH^3OH(CO^2H)^2$, aus Wasser in verzweiten Nadeln krystallisirend; ohne charakteristischen Schmelzpunkt (bei 225—235° beginnt ein allmähliges Erweichen); wässerige Lösung wird mit Eisenchlorid kirschroth. O. J. beschreibt Ba-, Na- und Cd-salz (letzteres ist am schwersten löslich) ferner die Fällungen durch Eisenchlorid, Silbernitrat, Bleiacetat, Bleiessig und Kupfersulfat, sowie den Dimethylester (Nadeln, Schm. 79°). Conc. Salzsäure zerlegt die Säure bei 200° in CO^2 und o-Kresol, welches durch die daraus entstehende Salicylsäure nachgewiesen wurde. O. J. stellt zum Schluss seiner Abhandlung folgende Formeln auf:



Mesitol Oxymesitylensäure Oxyuvitinsäure Oxytrimesinsäure.

Während Benzol und Toluol mit Aluminiumchlorid und -bromid Verbindungen liefern, in welchen auf je 1 Mol. der Aluminiumhaloidverbindungen 6 Mol. der betreffenden Kohlenwasserstoffe enthalten sind, sind die entsprechenden **Cymolverbindungen**, wie G. Gustavson [1]) fand, nach den Formeln: $Al^2Cl^6 + 3C^{10}H^{14}$ und $Al^2Br^6 + 3C^{10}H^{14}$ zusammengesetzt. Diese Verbindungen entstehen, wie die schon früher beschriebenen, beim Einleiten von Haloïdwasserstoffsäuren in Lösungen von Al^2Cl^6 und Al^2Br^6 in Cymol und stellen durchsichtige, ziemlich schwer bewegliche, rothbraune Flüssigkeiten dar. Die Bromverbindung hat bei 0° das spec. Gew. 1,493, bei 16° 1,477, wird durch Wasser zersetzt, reagirt sehr energisch mit Brom und liefert dabei *Pentabromtoluol* und *Isopropylbromid*. Die Chlorverbindung hat bei 0° das spec. Gew. 1,139 und bei 18° 1,127; auch sie ist durch Wasser leicht zersetzbar und reagirt energisch mit Brom und Chlor.

E. Paternò und Spica [2]) haben Cuminalkohol durch Sättigen mit Salzsäuregas in Cumylchlorür und dieses in alkoholischer Lösung durch Zink und Salzsäure in *Cymol* verwandelt. Das so erhaltene Cymol ist identisch mit Camphercymol, in welchem Verff.

1) Berl. Ber. **12**, 694; Bull. soc. chim. **31**, 487.
2) Gaz. ch. it. **9**, 397.

normales Propyl annehmen. Sie nehmen an, dass bei der Reaction des Cumylchlorürs das Isopropyl in Normalpropyl übergehe. Die durch Oxydation des Cuminalkohols oder des Chlorürs erhaltene *Cuminsäure* zeigte sich identisch mit der aus dem ursprünglichen Cuminol erhaltenen. Es muss also angenommen werden, dass Alkohol und Chlorür noch dasselbe Propyl enthalten wie die Säure. Das oben beschriebene Cymol siedet bei 175—178°; das Bariumsalz der daraus dargestellten Sulfosäure enthielt 3 Mol. H^2O, und das Sulfamid schmolz bei 114—115°.

Oscar Jacobsen[1]) hat Cumisäure mit Kalk destillirt, das so erhaltene Cumol durch Brom (und Jod) in *p-Bromcumol* (Sdp. 217°; spec. Gew. 1,3014 bei 15° gegen Wasser von 15°) und dieses *p-Methylcumol* umgewandelt. Dieses nennt er **Isocymol.** Dasselbe wird bei — 20° nicht fest; siedet bei 171—172° unter 765 Mm., gibt mit Schwefelsäure bei 90—100° zwei *Sulfosäuren,* durch Bariumsalze leicht trennbar. Das in Hauptmenge entstehende Bariumsalz bildet haarfeine Nadeln, $C^{10}H^{13}SO^3ba + {}^1/_2H^2O$; 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 4,28 Thle., bei 12—14° 4,68 Thle. Salz. Das Salz ist sehr verschieden vom cymolsulfosauren Barium. Das entsprechende Kupfersalz, $C^{10}H^{13}SO^3Cu + 2H^2O$, bildet hellblaue, rhombische Tafeln oder eine schön seideglänzende Krystallmasse. Auch dieses Kupfersalz ist verschieden von cymolsulfosaurem Kupfer, welches jedoch ebenso viel Krystallwasser enthält. Das isocymolsulfosaure Natrium bildet leicht lösliche blättrige Krystalle (das cymolsulfosaure Natrium ist hievon verschieden; es enthält 3 Mol. H^2O wie Paternò angab, nicht 5 wie Jacobsen seiner Zeit gefunden hatte). Isocymolsulfamid, grosse, irisirende Blättchen, Schmp. 97—98°; gibt mit conc. Salzsäure erhitzt wieder Isocymol. Schmilzt man das isocymolsulfosaure Natrium mit KOH so entsteht erst ein Phenol und später *Oxycuminsäure*[2]), $C^6H^3\overset{1}{CO^2H}\,\overset{2}{OH}\,\overset{4}{C^3H^7}$, Schmp. 88°; der Isooxycuminsäure aus Carvacrol sehr ähnlich. Die in kleiner Menge aus Isocymol entstehende Sulfosäure bildet weniger gut charakterisirte Salze. Sulfamid, Schmp. ca. 80—90°. Auch das Natriumsalz liefert beim Schmelzen mit KOH eine Säure, die mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, bei 166—170° schmolz. Die Versuche von Kraut[3]) bezüglich der Bildung von Cymol aus Cuminol wiederholte O. J. und bestätigt K.'s Angaben in allen

---

1) Berl. Ber. **12**, 429.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 359.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 331.

Theilen. O. J. nimmt an, dass beim Kochen von Cuminalkohol mit Zinkstaub die Isopropylgruppe in die Normalpropylgruppe übergeht.

Auf eine Mittheilung von H. Aschenbrandt und P. Jannasch [1]) über *p-Diäthylbenzolsulfosäure* aus **p-Diäthylbenzol** (Sdp. 181—182°, nicht festwerdend), welches aus p-Dibrombenzol gewonnen war, sei verwiesen.

Monobromdurol, $C^6HBr(CH^3)^4$, schmilzt bei 65° und bildet glänzende Blätter oder Tafeln. (P. Jannasch [2]))

Isodurol, aus Monobrommesitylen, CH^3J und Natrium, siedet bei 195—197°; Monobromverbindung siedet constant bei 252—254° und erstarrt in der Kälte vollständig zu prachtvollen, perlmutterglänzenden Blättern. Monosulfosäure, $C^6H(CH^3)^4SO^3H$, krystallisirt mit Wasser in Blättern oder Tafeln, nicht zerfliesslich; schmilzt unter 100° im Krystallwasser; beim Entweichen des letzteren bräunt sich die Säure und riecht nach Kohlenwasserstoff. Ba-, Cu- und Bleisalz zersetzen sich schon bei 120—130°, andere Salze ertragen eine Temperatur von 150°. Bleisalz, $C^{10}H^{13}SO^3pb + 1\frac{1}{2}H^2O$, breite, schöne, perlmutterglänzende Nadeln; Kupfersalz, $C^{10}H^{13}SO^3cu$, blaugrüne Nadeln; Silbersalz, durchsichtige, rhombische Tafeln; Bariumsalz, $C^{10}H^{13}SO^3ba$, Nadelaggregate; Strontiumsalz, $C^{10}H^{13}SO^3sr + 4\frac{1}{2}H^2O$, perlmutterglänzende Blätter; Calciumsalz, $C^{10}H^{13}SO^3ca + 1\frac{1}{2}H^2O$, büschelförmig aneinander gereihte Nadeln; Kaliumsalz, $C^{10}H^{13}SO^3K + H^2O$, Nadeln; Natriumsalz, $C^{10}H^{13}SO^3Na + \frac{1}{2}H^2O$, rhombische Tafeln; Kobaltsalz, $C^{10}H^{13}SO^3co + 3\frac{3}{4}H^2O$, schwach roth gefärbte, vierseitige dünne Tafeln; wird beim Erhitzen schön blau und schmilzt zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. Bei Oxydation mit verd. Salpetersäure liefert das Isodurol zwei (α- und β-) *Isodurylsäuren*, $C^6H^2(CH^3)^3COOH$, in geringer Menge. Sie werden mit Hülfe ihrer Calciumsalze getrennt. *α-Isodurylsäure* (als Ca-salz zuerst auskrystallisirend) ist in Wasser selbst in der Siedehitze nur wenig löslich; Schmp. 215°; sublimirt in langen, schönen, glänzenden Nadeln; krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen, mikroskopischen Nadeln, aus Benzol in Prismen, aus Alkohol, worin am leichtesten löslich, in compacten Prismen, aus Aether in grossen, klaren, stark lichtbrechenden Krystallen; mit Wasserdämpfen flüchtig; Salze ziemlich leicht löslich. Calciumsalz, $C^{10}H^{11}O^2ca + 2\frac{1}{2}H^2O$, glänzende Nadeln; Bariumsalz, $C^{10}H^{11}O^2ba + 2H^2O$, Nadeln; Strontiumsalz, $C^{10}H^{11}O^2sr + 2\frac{1}{2}H^2O$, seideglände Nadelbüschel. *β-Isodurylsäure*, leichter löslich in heissem Wasser, als die α-Säure,

1) Berl. Ber. **12**, 1304.

1) Ann. Ch. **198**, 388.

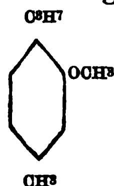
selbst in kaltem Wasser etwas löslich; Schmp. 120—123°. Calciumsalz, $C^{10}H^{11}O^{3}ca + H^{2}O$, kleine, glänzende Nadeln. (P. Jannasch und Max Bielefeldt [1]).

E. Paternó und F. Canzoneri [2]) untersuchten das Verhalten der Methyl- und Aethyläther des natürlichen **Thymols** und des **Campherthymols** gegen verdünnte Salpetersäure. Der *Methyläther des natürlichen Thymols* lieferte hauptsächlich Nitromethyloxytoluylsäure, geringe Mengen von *Methyl-m-homosalicylsäure* (Schmp. 105—106°; siehe bei Oxytoluylsäuren) und Oxyterephtalsäure. Der *Aethyläther* (Sdp. 227,84° bei 756,58 Mm. Druck) gab sehr wenig Aethyloxytoluylsäure, viel Nitroäthyloxytoluylsäure und wenig Aethyloxyterephtalsäure. Die *Methyl-* und *Aethyläther* (Sdp. 228—229° bei 756,58 Mm.) des *Campherthymols* geben jedoch bei gleicher Behandlung ausschliesslich Methyl- und Aethylterephtalsäure. Die so erhaltenen Verbindungen werden wie folgt beschrieben: *Nitromethyloxytoluylsäure*, $C^{6}H^{2}NO^{2}{<}\begin{smallmatrix}OCH^{3}\\CH^{3}\\COOH\end{smallmatrix}$, krystallisirt aus siedendem Wasser in weissen, zu einem Baumwolle ähnlich sehenden Haufen vereinigten Nadeln; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, mässig in heissem; in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich. Schmp. 173—175°; wenig höher erhitzt erleidet die Säure Zersetzung. Ba-salz, $(C^{9}H^{8}NO^{5})^{2}Ba + 2H^{2}O$, krystallinisch, leicht löslich. *Aethyloxytoluylsäure*, $C^{6}H^{3}{<}\begin{smallmatrix}OC^{2}H^{5}\\CH^{3}\\COOH\end{smallmatrix}$, schmilzt bei 108—110°. *Nitroäthyloxytoluylsäure*, $C^{6}H^{2}NO^{2}{<}\begin{smallmatrix}OC^{2}H^{5}\\CH^{3}\\COOH\end{smallmatrix}$, krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, mässig in siedendem Wasser; Schmp. 161—162°. *Methyloxyterephtalsäure*, $C^{6}H^{3}{<}\begin{smallmatrix}OCH^{3}\\(COOH)^{2}\end{smallmatrix}$, weisses, krystallinisches Pulver, aus kleinen, kreuzweise über einander gelegten Prismen bestehend; Schmp. 274—275°. *Aethyloxyterephtalsäure*, $C^{6}H^{3}{<}\begin{smallmatrix}OC^{2}H^{5}\\(COOH)^{2}\end{smallmatrix}$, kleine, weisse Krystalle, löslich in siedendem Wasser; Schmp. 253—254°. Verff. machen auf folgende Beziehungen unter Schmelzpunkten aufmerksam: Nitromethyloxytoluylsäure schmilzt bei 173—175°, die

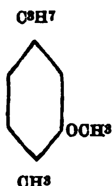
---

1) Ann. Ch. 198, 380; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1875, 289.
2) Gaz. ch. it. 9, 455.

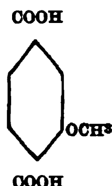
entsprechende Aethylverbindung bei 161—162°; Methyloxyterephtalsäure schmilzt bei 274—275°, die entsprechende Aethylverbindung bei 253—254°. Auf Grund vorstehend beschriebener Versuche stellen Verff. folgende Formeln auf:



Methyläther des natürl. Thymols



Methyläther des Campherthymols



Methyloxyterephtalsäure.

Diamylbenzol, $C^6H^4(C^5H^{11})^2$, hat Amory Austin [1]) aus Benzol, Chloramyl ($\alpha_D = + 0{,}11$ für 100 Mm.) und Aluminiumchlorid erhalten. Nebenbei entsteht Amylbenzol (Sdp. ca. 190°). Auch aus Amylbenzol, Chloramyl und Aluminiumchlorid liess sich der neue Kohlenwasserstoff darstellen. Er ist flüssig, farblos, riecht aromatisch, schmeckt wie Terpentin, leicht beweglich, mit russender Flamme brennbar; wird nicht fest bei 20°; Sdp. 260—270°; spec. Gew. 0,8868 bei 0°.

ALKOHOLE UND ALDEHYDE DER AROMATISCHEN REIHE.

Phtalalkohol, $C^6H^4(CH^2OH)^2$, hat Julius Hessert [2]) durch Reduction von Phtalylchlorid in Eisessig mit Natriumamalgam dargestellt. Es bildete eine schwach gelblich gefärbte, syrupdicke Flüssigkeit, welche bei anhaltender Winterkälte zu einer körnigen Krystallmasse erstarrte. Uebermangansaures Kalium oxydirt ihn zu Phatsäure, Salpetersäure zu Phtalid; conc. Schwefelsäure verharzt ihn unter vorübergehender Rothfärbung. In kaltem Wasser ziemlich reichlich löslich. Schmp. 56—62°. Beim Erhitzen mit HJ (Sdp. 127°) und Phosphor auf 180° liefert er o-Xylol. Acetylchlorid erzeugt den Essigäther, $C^6H^4(CH^2OC^2H^3O)^2$, destillirbar, Schmp. 37°. Salzsäuregas bildet das Chlorid, $C^6H^4(CH^2Cl)^2$; nicht destillirbar. Versuche, hieraus mit $Pb(NO^3)^2$ und H^2O den *Phtalaldehyd* darzustellen, gaben nicht das erwartete Resultat.

Bittermandelöl, mit Zink auf 255° erhitzt, gibt benzoësaures Zink, flüssiges *Ditolyl*, $C^7H^7{-}C^7H^7$, und *Anthracen* (Riban [3])).

1) Bull. soc. chim. 32, 12.
2) Berl. Ber. 12, 646.
3) Bull. soc. chim. 32, 483.

Benzalsulfid und Sulfobenzaldehyd, C. Böttinger[1]).

Nitrocuminol, $C^6H^3(NO^2)\langle{}^{COH}_{C^3H^7}$, erhielten H. Lippmann und W. Strecker[2]) beim Eintragen von reinem Cuminol in die zwanzigfache Menge einer Mischung von 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure. Die Reactionsmasse wurde in Wasser gegossen, wobei sich eine mit einem Oel durchtränkte Krystallmasse ausschied. Die Krystalle sind das erwähnte Nitrocuminol; sie gehen mit Natriumbisulfit eine Doppelverbindung ein, während das Oel sich nicht damit verbindet; diess scheint ein isomeres Nitrocuminaldehyd zu sein. Nitrocuminol bildet schwefelgelbe, bei 54° schmelzende Krystalle (Krystallbeschreibung von Ditscheiner siehe Abh.). Die Verbindung bleibt leicht überschmolzen. Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird sie in *Nitrocuminsäure* (Schmp. 158°) verwandelt (deren Krystallbeschreibung von Ditscheiner siehe Abh.), welche ihrerseits durch rauchende Salpetersäure in *Dinitrocuminsäure* (Schmp. 220°) überführt wird. Nitrocuminsäure gab Verff. bei Reduction mit Zinn und Salzsäure das von Cahours[3]) beschriebene salzsaure Salz der *Amidocuminsäure*[4]).

Ueber die *Einwirkung von Chloroform auf alkalische* **Orcin**-*lösung* berichten F. Tiemann und Emil Helkenberg[5]). Mittelst der Chloroformreaction erhält man aus Orcin nur dann leicht fassbare, krystallisirte Producte, wenn man mit stark verdünnten, alkalischen Lösungen arbeitet und zu je einer Operation nicht mehr mehr als 5—10 Gr. Orcin anwendet. Concentrirte Alkalilauge verharzt die Reactionsproducte. Verff. haben die folgenden Verhältnisse zweckmässig gefunden: 5 Th. Orcin und 40—50 Th. Kaliumhydrat werden in 200—250 Th. heissen Wassers gelöst und in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben nach und nach mit 20—24 Th. Chloroform versetzt. Man erwärmt, bis letzteres nahezu vollständig zerlegt ist. Die Flüssigkeit färbt sich dabei immer dunkler, schliesslich tiefroth und beginnt grün zu fluoresciren. Man säuert an, wodurch ein gelbweisser Niederschlag entsteht, während sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dunkelbraune Harzschicht abscheidet. Das Ganze wird alsbald der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Mit den Wasserdämpfen geht ein Körper über, welcher aus weissen, in kaltem Wasser nahezu unlöslichen, mikrosko-

1) Berl. Ber. 12, 1053.
2) Berl. Ber. 12, 76; Wien. Ber. 78, II. 570.
3) Ann. Ch. Ph. 109, 10.
4) Vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1875, 301.
5) Berl. Ber. 12, 999.

pischen Nadeln besteht; gleichzeitig ballt das Harz sich zu festen, glänzenden Klumpen zusammen. Man setzt das Durchleiten von Wasserdampf fort, so lange im Destillat noch eine Ausscheidung der soeben erwähnten Substanz bemerkbar ist, giesst danach die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit von dem Harze ab und lässt sie erkalten. Es scheidet sich dabei ein krystallinisches Pulver, gemengt mit gelbrothen Flocken ab. Die Flüssigkeit sammt dem Niederschlag wird mit Aether geschüttelt. Den Aetherauszug behandelt man mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natrium, welche eine der vom Aether gelösten Verbindungen aufnimmt. In dem Aether bleibt neben unverändertem, in Nadeln krystallisirendem Orcin ein Körper zurück, welcher sich bei dem Verdunsten des Aethers in harten, säulenförmigen Krystallen abscheidet und sich von dem Orcin namentlich durch einen viel höheren Schmelzpunkt unterscheidet. Die Chloroformreaction gibt mithin zur Bildung von drei wesentlich verschiedenen Producten aus dem Orcin Veranlassung. *Orcylaldehyd*, $C^6H^2(CH^3)(OH)^2COH$. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Um die Verbindung von dem Orcin und einem ihr hartnäckig anhaftenden Farbstoffe zu trennen, löst man das Gemenge in Natronlauge auf, säuert an und filtrirt den sich nach einiger Zeit ausscheidenden gelbweissen Niederschlag ab. Man kocht denselben mit Benzol aus, wobei der Farbstoff ungelöst bleibt, und krystallisirt den Rückstand vom Benzolauszuge aus Wasser um. Man trennt dadurch die letzten Reste anhaftenden Orcins ab, welches in Wasser viel leichter löslich ist als die neue Verbindung. Dieselbe wird so in Form von farblosen, büschel- oder sternförmig vereinigten Nadeln gewonnen, welche sich am Licht und an der Luft schnell gelb färben und bei 177—178° schmelzen. Der Erstarrungspunkt der geschmolzenen Substanz liegt bei 168°. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Benzol und siedendem Wasser, ist dagegen in kaltem Wasser schwer löslich. Seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit. *Orcylaldehydanilid*, $C^6H^2(CH^3)(OH)^2C(NC^6H^5)H$, bildet sich, wenn man zu einer erwärmten, concentrirten Lösung des Orcylaldehyds in absolutem Alkohol Anilin in geringem Ueberschuss fügt. Farblose, grosse, gelbe Prismen, welche in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich sind. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Verbindung schmilzt bei 125—126°, besitzt grosse Färbekraft und zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme in die Körper (Orcylaldehyd und Anilin),

aus denen sie entstanden ist. *α-Orcendialdehyd*, $C^6H(CH^3)(OH)^2(COH)^2$. Das früher erwähnte, mit Wasserdämpfen flüchtige Reactionsproduct, welches bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Orcinlösung entsteht, ist in heissem Wasser löslich und bildet, durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel gereinigt, lange, biegsame Nadeln, welche bei 117—118° zu einem bei 94° wieder erstarrenden Oele schmelzen. Die Aldehydnatur der obigen Verbindung wird sowohl durch ihr weiter unten beschriebenes Verhalten gegen Anilin, als auch durch ihr Verhalten gegen Lösungen von saurem schwefligsauren Natrium bestätigt. Der α-Orcendialdehyd wird einer ätherischen Lösung durch Natriumbisulfit leicht entzogen; er ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in heissem Wasser merklich, in kaltem Wasser kaum löslich; seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. *α-Orcendialdehyddianilid*, $C^6H(CH^3)(OH)^2[C(C^6H^5N)H]^2$, wird in genau analoger Weise, wie Orcylaldehydanilid, erhalten. Gelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 281° schmilzt und bei Einwirkung verdünnter Säuren unter Wasseraufnahme in Anilin und α-Orcendialdehyd zurückverwandelt wird. *β-Orcendialdehyd*, $C^6H(CH^3)(OH)^2(COH)^2$, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, mit Natriumhydrosulfit leicht eine Doppelverbindung eingehend. Man isolirt ihn aus der Lösung des Doppelsalzes, indem man dieses durch Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit mit Aether schüttelt. Beim Verdunsten des Aetherauszuges bleiben mit einem gelben Harze verunreinigte Krystalle zurück. Die Verbindung wird durch Umkrystallisiren zunächst aus Benzol, später aus verdünntem Alkohol gereinigt und so in langen, schwach gelb gefärbten Spiessen erhalten, welche bei 168° schmelzen. Die Substanz beginnt schon bei einer weit niedrigeren Temperatur zu sublimiren; einmal geschmolzen, erstarrt sie wieder bei 161°. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und reichlich auch in siedendem Wasser. Seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Erhitzt man Orcylaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat, so entsteht *Homoacetoxycumarin*, $C^6H^2\left\{\begin{array}{l}CH^3\\ OC^2H^3O\\ O-CO\\ CH=CH\end{array}\right.$, büschelförmig vereinigte Nadeln, Schmp. 126°.

AROMATISCHE SÄUREN.

Allgemeines. Die *Verschiedenheit der Wirkung von Kali und Natron in höherer Temperatur auf gewisse aromatische Substanzen* haben L. Barth und J. Schreder [1]) näher studirt. Aus der Verff. Versuchen mit Natron ergibt sich, dass in allen Fällen, wenigstens zunächst, dieselbe Zersetzung eintritt, die in der Abspaltung von CO^2 besteht, worauf dann allerdings, je nach der Natur des übrigbleibenden Körpers weitere Reactionen erfolgen können. Nur bei aromatischen Säuren mit längerer carboxylirter Seitenkette scheint diese fast vollständig eliminirt zu werden. Dieses Verhalten ist bemerkenswerth, weil schmelzendem Kali gegenüber die meisten aromatischen Säuren sich sehr beständig verhalten, speciell eine Abspaltung von Kohlensäure nur ganz vereinzelt bei der Oxyterephtalsäure und vielleicht bei der Protocatechusäure beobachtet wurde. *Benzoësäure.* Schmilzt man Benzoësäure in der Silberschale mit Aetznatron, so schwimmt zunächst das gebildete benzoësaure Natron als weisse krümmliche Masse auf der Oberfläche des Natrons, allmählig wird das Ganze homogen und beginnt ein sehr starkes Schäumen, so dass man das Erhitzen mässigen muss. Dabei beobachtet man, dass brennbare Dämpfe entweichen. Wird der Versuch in einer eisernen, mit vorgelegtem Kühler verbundenen Retorte ausgeführt, so destillirt ein Oel. Das übergegangene Oel wird entwässert und aus dem Wasserbade destillirt. Es hinterbleibt eine geringe Menge fester Substanz, die sich als Diphenyl erwies, das flüchtige zeigte den Siedepunkt und alle Eigenschaften des Benzols. Die Ausbeute betrug 70—80 % der theoretischen. *Trimellithsäure*, in der Retorte wie Benzoësäure behandelt, zeigt ganz ähnliche Erscheinungen; das übergehende Oel ist Benzol mit etwas Diphenyl. Die Ausbeute ist nicht so gut wie im vorigen Falle. Aus der angesäuerten Schmelze nimmt Aether etwas einer braunen amorphen Materie auf. *Hydrozimmtsäure* liefert ebenfalls vorzugsweise Benzol und etwas Diphenyl. *Zimmtsäure* gibt auch als Hauptproduct Benzol (über 50 %) und sehr wenig eines höher siedenden Oels, dessen Natur nicht erforscht werden konnte. (Vielleicht Styrol?) *Salicylsäure* im Silbertiegel mit NaHO erhitzt, zeigt bei circa 300° nach dem Ansäuern einer Probe schwachen Phenolgeruch, die sich ausscheidende Salicylsäure ist blendend weiss. Höher erhitzt schäumt die Masse und bei 340—355° findet, aber immer noch langsam,

1) Berl. Ber. **12**, 1255; Wien. Ber. **79**, II. April 1879.

die Abspaltung von CO^2 statt. Man erkennt den Beginn der eigentlichen Reaction daran, dass eine Probe in verdünnte Schwefelsäure eingetragen nicht mehr Salicylsäure in Krystallflocken, sondern ein gelbbräunlich gefärbtes Oel ausscheidet, das nichts als Phenol ist. Aber die letzten Spuren von Salicylsäure sind auch bei dieser Temperatur sehr schwer in Phenol überzuführen, und wenn man die Schmelze sehr lange bei derselben erhält, so tritt Oxydation ein, und die Ausbeute verringert sich. Verff. erhielten so circa 50 % Phenol, das aber noch etwas Salicylsäure enthielt. Besser wird die Ausbeute, wenn rasch und nur kurze Zeit höher erhitzt wird. Doch muss man natürlich auch hier sorgfältig Acht haben, dass nicht das gebildete Phenol weiterhin in der schon bekannten Weise verändert wird. Geringe Mengen von Oxydations- oder Condensationsproducten bilden sich übrigens gewöhnlich beim Schmelzen von Oxysäuren. *Oxybenzoësäure* zersetzt sich erst über 360°. Die Ausbeute an Phenol ist relativ gering (circa 40 %), weil ein grosser Theil der Säure vollständig verbrannt wird. *p-Oxybenzoësäure* bleibt bei 355° noch vollständig unverändert. Nach Entfernung des Thermometers muss man noch ziemlich stark weiter erhitzen, bis die Reaction eintritt. Bis zu diesem Punkte bleibt die Schmelze weiss, dann färbt sie sich rasch braun, und das nach dem Ansäuern ausgeschiedene Phenol ist sehr dunkel gefärbt. Auch hier ist durch Oxydation ein beträchtlicher Verlust zu constatiren. Die Ausbeute an Phenol betrug kaum 40 %. *Protocatechusäure* zersetzt sich sehr langsam und ohne irgend einen deutlich markirten Uebergangspunkt zu zeigen, bei 330—350°. Auch nach längerem Schmelzen ist bei dieser Temperatur die Umsetzung nicht ganz vollendet und das gebildete Brenzkatechin enthält stets noch Protocatechusäure. Die Ausbeute ist schlecht, weil durch längeres Schmelzen Brenzkatechin leicht verbrannt wird. *Dioxybenzoësäure* verändert sich bei 350° in der Natronschmelze noch nicht. Aber wenig über diese Temperatur erhitzt, tritt unter Schäumen die Reaction ein. Man erhält 80—85° der theoretischen Ausbeute an Resorcin mit Spuren von Condensationsproducten. *α-Dioxybenzoësäure* liefert nach Senhofer in der Natronschmelze bei 286° reichlich (60%) Resorcin. *Gallussäure* verändert sich bei 340° längere Zeit mit Natronhydrat geschmolzen nur zum Theile. Es entstehen Pyrogallussäure und ein krystallisirter Körper, der eine prachtvoll violette Farbenreaction zeigt und auch seinem sonstigen Verhalten nach höchst wahrscheinlich ein Hexaoxydiphenyl ist. *Phloretinsäure* gab bei 360° p-Oxybenzoësäure. *Oxyterephtalsäure* zersetzt sich bei 300—320° kaum,

bei 340° unter gelinder Reaction fast quantitativ in CO^2 und in ein Gemisch von Salicylsäure und Oxybenzoësäure (80—90%), von denen die erstere weit überwiegt. *Phloretinsäure*, *Hydro-p-cumarsäure* und *p-Cumarsäure* geben p-Oxybenzoësäure und als deren Zersetzungsproduct Phenol.

Ueber die Darstellung von **Benzoësäure** aus Benzylchlorid oder Benzotrichlorid im Grossen berichtet A. v. Rad [1]). Der Mittheilung ist zu entnehmen, dass die technische Gewinnung der Benzoësäure auf diesem Wege bis jetzt noch unüberwindliche Schwierigkeiten darbietet, welche vornehmlich in der Beschaffung eines constant zusammengesetzten Benzotrichlorids liegen und dass die aus Benzotrichlorid dargestellte Benzoësäure für viele technische Zwecke nicht so brauchbar ist, wie die Harnbenzoësäure.

E. Bourgoin [2]) bestimmte die *Löslichkeit der Benzoësäure* und *Salicylsäure* und stellt die Resultate auf einer Tafel graphisch dar. Beide Säuren geben annähernd gleiche Löslichkeitscurven.

Hager [3]) beschreibt die Darstellung des *benzoësauren Natriums*.

L. Claisen [4]) zeigt, dass man *Benzoylcyanid* leicht in messbaren Krystallen erhalten kann (siehe pag. 116). PCl^5 erzeugt aus dem Cyanid das bei 223—224° siedende, flüssige *Phenyldichloracetonitril*, $C^6H^5_CCl^2CN$, welches von Kalilauge unter Bildung von Cyankalium, Chlorkalium und benzoësaurem Kalium gelöst wird. Conc. Schwefelsäure löst Benzoylcyanid mit gelblicher Färbung; die Lösung scheidet allmählg Benzoësäure ab; beim Erwärmen entwickeln sich CO und CO^2.

Benzoësäureanhydrid lässt sich nach Fr. Jensen [5]) vortheilhaft darstellen durch Mischen von 1 Th. Benzotrichlorid mit 3 Th. Schwefelsäure, von 4,6% Wassergehalt und Erwärmen auf 30°. Das Anhydrid scheidet sich in Nadeln ab. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt Benzoësäure. Statt Schwefelsäure kann auch Phosphorsäure verwendet werden.

Cazeneuve [6]) beschreibt ein neues Verfahren zur Darstellung und Bestimmung der *Hippursäure*.

Benzanild und *Schwefel*, vgl. Imidothioäther pag. 253.

Higgin [7]) bestätigt die Angaben von Gerhardt und

1) Dingl. pol. J. **231**, 538.
2) Bull. soc. chim. **31**, 53; **32**, 390.
3) Arch. Pharm. [3] **15**, 246 aus Pharm. Centralhalle 1879 Nr. 32.
4) Berl. Ber. **12**, 626.
5) Berl. Ber. **12**, 1495; D. P. N. 6689 vom 30. October 1878.
6) Arch. Pharm. [3] **15**, 181 aus Journ. de Pharm. et Chim. [4] **30**, 309.
7) Berl. Ber. **12**, 678.

Chiozza [1]) und von Losanitsch [2]) über *Dibenzanilid*. Die nach dieser Autoren Angaben dargestellten Präparate schmolzen bei resp. 137° und 155° und zeigten mehrfache Unterschiede, gaben aber mit Salzsäure erhitzt nur Anilin und Benzoësäure. Durch Erhitzen von Benzanilid mit Chlorbenzoyl und Chlorzink erhielt H. eine neue Substanz, wahrscheinlich ein *dibenzoylirtes Anilin*, welches durch Salzsäure in höherer Temperatur in Benzoësäure und eine feste Base gespalten wird, welch' letztere ein Benzoylanilin zu sein scheint. Auch die Mischung von Phenylsenföl mit Benzoësäure liefert beim langen Erhitzen über 200° kein Dibenzanilid, sondern eine basische Verbindung.

In einer kurzen Mittheilung von H. Hübner und E. Simon [3]) sind eine Anzahl Derivate des *Benzenylphenylendiamins* oder *Anhydrobenzoyldiamidobenzols* erwähnt. Mit C^2H^5J auf 210° erhitzt gibt es eine Verbindung $C^6H^4(N^2)=C_C^6H^5(C^2H^5)^2J^3$. Dieselbe schmilzt bei 153°; wird sie mit PbO und Alkohol gekocht, so entsteht $C^{17}H^{19}N^2J$, gelblich weisse Nadeln (Diäthylanhydrobenzoyldiamidobenzoljodid), welche an Wasser leicht HJ abgeben und von Kalilauge in das Hydroxyd $C^{17}H^{19}N^2OH$ (Schmp. 132°) verwandelt werden. Dieses Hydroxyd gibt mit HCl ein Chlorhydrat, $C^{17}H^{19}N^2Cl + 2H^2O$, das ein Chloroplatinat liefert; mit Schwefelsäure ein Sulfat, $C^{17}H^{19}N^2 H^2SO^4 + H^2O$. Das entsprechende Amyltrijodid, $C^{13}H^{19}N^2(C^5H^{11})^2J^3$, schmilzt bei 111—112°; daraus wurde das Hydroxyd, $C^{23}H^{31}N^2OH$, durch Natronlauge abgeschieden; dieses schmilzt bei 80—81° oder 90—92°; mit Wasserdämpfen flüchtig. Aus dem Hydroxyd wurden ein Chlorid, Chloroplatinat und Nitrat, alle von normaler Zusammensetzung, erhalten.

o-Brombenzoësäure ist von M. Rhalis [4]) genauer untersucht worden. Er stellte sie durch Oxydation von o-Bromtoluol mit Kaliumpermanganat dar; den Schmelzpunkt fand er bei 150°. Beim Schmelzen mit KOH lieferte sie Salicylsäure neben etwas p-Oxybenzoësäure (?). Kaliumsalz, $C^7H^4BrO^2K + 2H^2O$ monokline Tafeln. Natriumsalz, fettig anzufühlende Blätter oder Tafeln. Bariumsalz krystallisirt aus Wasser wasserhaltig, leicht in Wasser löslich, aus Alkohol in glänzenden Nadeln, $(C^7H^4BrO^2)^2Ba + 2C^2H^6O$; wässerige Lösung wird durch CO^2 nicht verändert, alkoholische scheidet $BaCO^3$ ab, in der Lösung bleibt Neutralsalz und freie Säure. Calciumsalz,

1) Ann. Ch. Ph. 87, 302.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 226.
3) Berl. Ber. 12, 1342; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1877, 383.
4) Ann. Ch. 198, 99.

$(C^7H^4BrO^2)^2Ca + 3H^2O$, aus Wasser oder Alkohol wollige Nadeln oder flockige Massen. Zinksalz nicht krystallisirt. Kupfersalz $(C^7H^4BrO^2)^2Cu + H^2O$, grüne Blätter oder Nadeln, schmelzen bei 257°; $(C^7H^4BrO^2)CuOH$, beim Kochen der alkalischen Lösung des neutralen Salzes entstehend, blauer Niederschlag. Bleiacetat fällt aus Bariumsalz eine harzige Masse. Bleinitrat gibt ebenfalls harzigen Niederschlag, die Lösung gibt aber beim Stehen noch eine körnige Abscheidung, die aus Alkohol krystallisirt seideglänzende Nadeln, $(C^7H^4BrO^2)^2Pb + C^2H^6O$ liefert. Silbersalz, käsiger Niederschlag. Methylester, aus Silbersalz und CH^3J, flüssig, Sdp. 246 bis 247°. Aethylester, aus Säure, Alkohol und HCl, flüssig, Sdp. 254 bis 255°. Beim Nitriren der o-Brombenzoësäure entsteht nur *m-Nitro-o-brombenzoësäure*, $C^6H^3\overset{1}{COOH}\overset{2}{Br}\overset{5}{NO^2}$, Schmp. 179—180°, erstarrt bei 165°, sublimirt in Nadeln, Schmp. 179—180°; Bariumsalz, $[C^7H^3Br(NO^2)O^2]^2Ba + 5\frac{1}{2}H^2O$, Nadeln; Silbersalz, käsiger Niederschlag; Aethyläther, aus Silbersalz und C^2H^5J, Nadeln, Schmp. 65—66°. Diese Nitrobrombenzoësäure gibt beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak *ε-Nitroamidobenzoësäure* (Schmp. 270°) [1]) und mit alkohol. Ammoniak *p-Nitranilin.*

C. Bodewig [2]) hat Fittica's *Nitrobenzoësäuren* krystallographisch untersucht. Er konnte messbare Krystalle erhalten aus: 1) einer Säure, welche durch Einwirkung von Aethylnitrat auf eine ätherische Lösung von Benzoësäure bei Gegenwart von H^2SO^4 und bei einer Temperatur von 50° dargestellt worden war und nach Fittica bei 127° schmolz; 2) aus einer Säure vom Schmp. 136°, die mit (1) isomer sein soll und aus Benzoësäure durch Nitriren mit Salpetersäure und Schwefelsäure bei höchstens 60° dargestellt worden war; 5) aus einer citronengelben Säure; Schmp. 142°, welche durch Eintropfen von 1. Mol. Aethylnitrat in eine Auflösung von 1 Mol. Benzoësäure in der 6—8fachen Menge conc. Schwefelsäure bei 60—80° gewonnen war; 4) Die gewöhnliche m-Nitrobenzoësäure. Ferner untersuchte C. B. noch folgende Aethyläther: 1) den direct dargestellten Aether der Säure von 127°, bei 40° schmelzend; 2) den Aether der Säure von 127° Schmp., dargestellt aus nitrobenzoësaurem Silber und C^2H^5J. Derselbe schmilzt nach Fittica bei 37°, nach C. B. bei 41°; 3) den citronengelben Aether der citronengelben Säure vom Schmp. 142°; 4) den Aether der m-Säure. Die Untersuchungen ergeben nun, *dass die Säuren,*

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 353; 1875, 300; 1877, 368.

2) Groth Zeitschr. 4, 57; kurze Notiz: Berl. Ber. 12, 1983.

sowohl wie die Aether unter sich physikalisch identisch sind, *so dass hiernach die chemische Verschiedenheit der Substanzen zweifelhaft erscheinen muss. m-Nitrobenzoësäure,* Schmp. 142°, krystallisirt in drei physikalisch isomeren Modificationen, von denen die α- und β-Modification labil sind, die γ-Modification stabil ist; alle drei schmelzen bei 141—142°. Die Krystalle gehören sämmtlich dem monosymmetrischen System an. Bezüglich der genauen Krystallbeschreibung der Säuren und der Aether sei auf die Abh. verwiesen.

Zur Darstellung der Jodsubstitutionsprodukte aromatischer Amine liessen A. Michael und L. M. Norton [1]) dampfförmiges Chlorjod auf die Lösung der Amine einwirken. Ueber mehrere der so entstehenden jodirten Amine ist bereits berichtet [2]). Es ist noch nachzutragen die *Einwirkung von JCl auf p- und m-Amidobenzoësäure.* — Erstere liefert bei Einwirkung von 2 Mol. Clorjod auf die Lösung in viel überschüssiger verdünnter Salzsäure *Di-jod-p-amidobenzoësäure,* weisse Tafeln, Schmp. über 300°; in Wasser, Alkohol und Essigsäure unlöslich, wenig löslich in Essigester; leicht in Nitrobenzol; verbindet sich nicht mit Säuren, bildet dagegen mit Basen Salze. Kalium- und Ammoniumsalz, weisse Niederschläge; Silbersalz, $C^7H^2J^2(NH^2)O^2Ag$, flockiger Niederschlag; Natriumsalz, $C^7H^2J^2(NH^2)O^2Na + 5H^2O$, weisse Nadeln, nahezu unlöslich in kaltem Wasser; verliert erst bei 160° den Rest des Krystallwassers; Bariumsalz, $[C^7H^2J^2(NH^2)O^2]^2Ba + 4H^2O$, farblose Nadeln, in Wasser schwer löslich. Aus m-Amidobenzoësäure wurde auf analoge Weise eine Mischung von *Di-* und *Trijod-m-amidobenzoësäure* erhalten, welche jedoch nicht in ihre Componenten zerlegt werden konnte. Zum Schlusse ihrer Abh. geben Verf. eine Uebersicht über die durch Einwirkung von Chlorjod auf aromat. Verbindungen entstehenden Producte.

o-Sulfobenzoësäure erhielt Fr. Wiesinger [3]) durch Kochen der o-Diazobenzoësäure mit alkoholischer Schwefligsäure. Das Bariumsalz, $C^6H^4\left\langle{CO^2 \atop SO^3}\right\rangle Ba + 2H^2O$, ist sehr löslich, krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln.

Wird o-Toluolsulfamid (Schmp. 153—154°) durch übermangansaures Kalium oxydirt, so liefert es, nach C. Fahlberg und Ira Remsen [4]), in nahezu gleichen Mengen *o-Sulfobenzoësäure* und *Anhydro-o-sulfaminbenzoësäure.* Die Reactionsmasse wird nach

1) Amer. Ch. J. 1, 255.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 294; 321.
3) Berl. Ber. 12, 1349.
4) Berl. Ber. 12, 469.

Filtration von ausgeschiedenem Manganoxyd mit Salzsäure angesäuert, wobei die Anhydro-o-sulfaminbenzoësäure sich abscheidet, während das saure Kaliumsalz der o-Sulfobenzoësäure in Lösung bleibt. Die freie *o-Sulfobenzoësäure* krystallisirt aus sehr concentrirten, wässerigen Lösungen in schönen, grossen, monoklinen Tafeln; nicht zerfliesslich, Schmp. 240° wobei Zersetzung eintritt. Saures Bariumsalz, $[C^6H^4(COOH)SO^3]^2Ba + 2^1/_2H^2O$, bildet Nadeln, das saure Kaliumsalz grosse monokline Tafeln. Bei Einwirkung von PCl^5 liefert letzteres ein Chlorid, welches mit Ammoniak behandelt einen sehr leicht löslichen Körper gibt, dessen Lösung auf Zusatz von Salzsäure *Anhydro-o-sulfaminbenzoësäure* [1]) abscheidet. Diese Substanz ist in kaltem Wasser schwer löslich, löst sich jedoch in heissem Wasser bedeutend leichter und kann daraus umkrystallisirt werden; Alkohol und Aether lösen sie sehr leicht; Schmp. 220°, wobei theilweise Zersetzung; schmeckt angenehm süss; gibt beim Schmelzen mit KOH reine Salicylsäure, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° geht sie in o-Sulfobenzoësäure über; die Sulfogruppe lässt sich hiebei ebensowenig wie aus *p-Sulfaminbenzoësäure* abspalten. PCl^5 ist ohne Einwirkung auf die Verbindung. Salzsäure und Alkohol ätherificiren nicht. Alkalien lösen unter Bildung von Salzen der *o-Sulfaminbenzoësäure*; aus deren Lösungen fällt Salzsäure wieder die Anhydroverbindung. o-Sulfaminbenzoësaures Barium, $(C^7H^6NSO^4)^2Ba + 4^1/_2H^2O$, krystallisirt in glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln; verwittert an der Luft. Magnesiumsalz $+ 6^1/_2H^2O$, derbe Nadeln. Bleisalz, syrupartige Masse, K-, Na- und NH^4-salz sehr leicht löslich.

Nitro- und Amidosulfobenzoësäuren untersuchte E. Hart [2]).

m-Nitro-p-sulfobenzoësäure, $C^6H^3\overset{1}{COOH}\,\overset{3}{NO^2}\,\overset{4}{SO^3}H$, entsteht beim Nitriren von *p-Sulfobenzoësäure* (deren Darstellung aus Toluol beschrieben wird). Die Säure krystallisirt mit $2H^2O$ in kurzen, dicken Prismen, Schmp. 130—131°; leicht löslich. Neutrales Bariumsalz, $C^6H^3NO^2\left\langle{COO \atop SO^3}\right\rangle Ba + 4H^2O$, gelbe Nadeln, verliert über Schwefelsäure etwas weniger als 3 Mol. H^2O. Saures Bariumsalz, $C^6H^3 NO^2COOHSO^3)^2Ba + 6H^2O$, aus Neutralsalz und Salzsäure, lange, prismatische Nadeln. N. Kupfersalz $+ 5H^2O$. N. Kaliumsalz, sehr leicht löslich, kleine, harte Prismen. S. Kaliumsalz $+ 1^1/_2H^2O$; sechsseitige Tafeln. N. Calciumsalz $+ 5H^2O$, grosse, prismatische

1) Wohl passender *o-Sulfobenzimid* zu nennen. St.

2) Amer. Ch. J. **1**, 340.

Krystalle. Silbersalz, grosse, gelbliche Prismen. Die Säure gibt bei Reduction die schon von Griess[1]) beschriebene m-Amido-p-sulfobenzoësäure (aus m-Amidobenzoësäure entstehend). *p-Nitro-o-sulfobenzoësäure*, $C^6H^3\overset{1}{COOH}\,\overset{2}{SO^3H}\,\overset{4}{NO^2}$, entsteht bei Oxydation von *p-Nitro-o-toluolsulfosäure* mit Kaliumpermanganat (aus festem p-Nitrotoluol und Schwefelsäure). Zunächst konstatiren Verff. dass die frühere Angabe[2]) über den Wassergehalt der Calciumsalze, welche aus der durch Sulfuriren des p-Nitrotoluols entstehenden Nitrotoluolsulfosäure dargestellt waren, unrichtig sei und dass, gemäss den Angaben von Beilstein und Kuhlberg aus p-Nitrotoluol nur eine Nitrosulfosäure entstehe. Das neutrale Kaliumsalz der p-Nitro-o-sulfobenzoësäure krystallisirt wasserfrei in kurzen, dicken, opaken Prismen. S. Kaliumsalz + H^2O, feine, weisse Nadeln. N. Bariumsalz ziemlich schwer lösliche Blättchen von schönem Perlenglanz. Die Säure liefert bei Reduction die *p-Amido-o-sulfobenzoësäure*, lange Nadeln, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. N. Bariumsalz + H^2O, feine Nadeln. — *o-Nitro-p-sulfobenzoësäure*, $C^6H^3\overset{1}{COOH}\,\overset{2}{NO^2}\,\overset{4}{SO^3H}$, entsteht aus o-Nitro-p-toluolsulfosäure (aus o-Nitrotoluol und rauchender Schwefelsäure) bei Oxydation mit Kaliumpermanganat. N. Kaliumsalz ist leicht löslich. S. Kaliumsalz, prismatische Tafeln, in kaltem Wasser mässig löslich. N. Bariumsalz + $2H^2O$ kleine Krystalle. Die Constitution der Säure ergibt sich aus deren Bildung aus o-Nitro-p-toluolsulfosäure, welche einerseits aus o-Nitrotoluol und Schwefelsäure nach Beilstein und Kuhlberg[3]), andrerseits aus p-Toluolsulfosäure beim Nitriren nach Engelhardt[4]) gebildet wird. Wird die Säure reducirt so geht sie über in *o-Amido-p-sulfobenzoësäure*, welche in rhombischen Tafeln krystallisirt und mässig in heissem, wenig in kaltem Wasser löslich ist.

Vorkommen der **Phenylessigsäure** und der **Phenylpropionsäure** im Organismus[5]) deren Entstehung bei der Fäulniss des Eiweisses[6]) (E. und H. Salkowski). *Phenacetursäure* ein Glycocollderivat der Phenylessigsäure siehe pag. 240.

Phenylessigsäure stellte Thomas Maxwell[7]) durch Verseifen des Benzylcyanids mit dem doppelten Gewicht englischer Schwefelsäure in der Wärme und Kochen des so entstandenen, bei 158°

1) J. pr. Ch. [2] **5**, 244.
2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 332.
3) Ann. Ch. Ph. **155**, 8.
4) Ann. Ch. Ph. **155**, 19.
5) Berl. Ber. **12**, 653.
6) Berl. Ber. **12**, 648.
7) Berl. Ber. **12**, 1764.

schmelzenden *Phenylacetamids* mit Natronlauge, etc. dar. Die Phenylessigsäure wurde dann nitrirt und so zwei, nach Radziszewski bei 98° und 114° schmelzende Nitrosäuren dargestellt. Durch mehrfaches Umkrystallisiren der bei 114° schmelzenden Substanz erhielt Th. M. schliesslich eine bei 150° schmelzende Säure. Wird diese Säure mit Methylalkohol und Salzsäure behandelt, so erhält man leicht den in Nadeln krystallisirenden, bei 154° schmelzenden *p-Nitrophenylessigsäuremethylester*, der bei Verseifung die bei 151,5 bis 152° schmelzende *p-Nitrophenylessigsäure* gibt, welche bei Oxydation p-Nitrobenzoësäure liefert. Reducirt liefert sie das schön krystallisirende Chlorhydrat der *p-Amidophenylessigsäure*. Die Alkalisalze der p-Nitrosäure sind sehr leicht löslich in Wasser; Ba-salz, gelbe Nadeln; Zn-salz + H^2O, dicke Nadeln; Ag-salz nadelförmig krystallinischer Niederschlag; Aethylester, Blättchen, Schmp. 65,5—66°. Neben dem eben genannten p-Nitroester erhält man bei dessen Darstellung einen bei 18° schmelzenden Methylester, der beim Verseifen eine Säure vom Schmp. 113° gab, welche ihrerseits durch Oxydation in p- und o-Nitrobenzoësäure überführt wurde. Auch aus dem bei 98° schmelzenden Nitroproduct wurde ein Methylester erhalten, der beim Verseifen die bei 113° schmelzende Nitrosäure liefert. Diese Substanz scheint eine moleculare Verbindung von o- und p-Nitrophenylessigsäure zu sein.

Dinitrophenylessigsäureäthylester, $C^6H^3(NO^2)^2_CH^2_COOC^2H^5$, scheint nach Mainzer [1]) bei Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol, $C^6H^3\overset{1}{Cl}\overset{2}{NO^2}\overset{4}{NO^2}$ auf Natracetessigester zu entstehen.

p-Toluylsäure aus Camphercymol schmilzt bei 180° und siedet bei 274—275° (corr.). Das *Amid*, aus Toluylchlorid und Ammoniak schmilzt bei 151° (nicht bei 135—136° wie Spica [2]) angibt). Das *Anilid* bildet weisse Blättchen, Schmp. 139°. Methylester, Schmp. 32°, Sdp. 217°. *Sulfo-p-toluylsäure*, aus p-Toluylsäure und Schwefelsäureanhydrid; Nädelchen, leicht löslich in Wasser, oder gut ausgebildete Prismen. Bleisalz + $3H^2O$, Nadeln; Silbersalz + H^2O, weisse Prismen; Bariumsalz + $3H^2O$ leicht löslich, verwittert; Magnesiumsalz + $7H^2O$, prachtvolle Nadeln. Amid, $C^6H^3(CH^3)(CONH^2)(SO^2NH^2)$, atlasglänzende, dicke Nadeln, Schmp. 228°; hält über Schwefelsäure ½ Mol. H^2O zurück, das bei 160° entweicht (H. Fischli [3]).

Ira Remsen [4]) hat nunmehr seine Untersuchungen über die Oxydation der Xylolsulfamide ausführlich beschrieben. Aus gerei-

1) Berl. Ber. **12**, 1925.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 275.
3) Berl. Ber. **12**, 615.
4) Amer. Ch. J. **1**, 32; 114.

nigtem Xylol erhielt er drei Xylolsulfamide: *α-m-Xylolsulfamid*, Schmp. 137°; β-m-Xylolsulfamid, Schmp. 96—97° und p-Xylolsulfamid, Schmp. 143° (?). Bei der Oxydation dieser Mischung mit Chromsäuremischung liefert das α-m-Xylolsulfamid eine *Sulfamin-m-toluylsäure*, Schmp. 247,5—248°; β-m-Xylolsulfamid scheint vollständig oxydirt zu werden, während p-Xylolsulfamid, das übrigens in sehr geringer Menge vorhanden ist, zunächst noch nicht näher beschriebene Oxydationsproducte liefert (siehe unten bei Sulfamin-p-toluylsäure). Ein Versuch mit reinem α-Xylolsulfamid zeigte, dass sich hieraus die Sulfamin-m-toluylsäure bildet. In den Mutterlaugen der Oxydationsproducte der Mischung fanden sich noch saure Kaliumsalze, deren eines der *Sulfoisophtalsäure* (früher für Sulfaminisophtalsäure gehalten [1])) angehörte, welche Säure direct auch aus der Sulfamin-m-toluylsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bereitet werden konnte. Jacobsen [2]) erhielt bekanntlich bei Oxydation der Sulfamin-m-toluylsäure eine Sulfaminisophtalsäure, während Remsen darauf besteht, dass seine als Sulfoisophtalsäure bezeichnete Substanz, welche in allen Beziehungen der Säure von Jacobsen gleicht, keinen Stickstoff enthält und dreibasisch ist, was durch einen besonderen Neutralisationsversuch festgestellt wurde (s. ferner unten pag. 375). Ueber die einzelnen so erhaltenen Säuren macht I. R. folgende Angaben: *Sulfamin-m-toluylsäure*, $C^6H^3CH^3COOH$ SO^2NH^2, schmilzt bei 247,5—248° (uncorr.), 254—255° (corr.). Bariumsalz, $(C^8H^8NSO^4)^2Ba + 5\,H^2O$, feine Nadeln; Calciumsalz, $(C^8H^8NSO^4)^2Ca + 1\frac{1}{2}\,H^2O$, Nadeln; Silbersalz, $C^8H^8NSO^4Ag$, und Natriumsalz, Nadeln; Kupfersalz blaue, radial gruppirte Nadeln; Kobaltsalz Nadeln. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° bleibt die Säure unverändert, bei 140—150° wird sie zersetzt, bei 220° scheidet sich Kohle ab. m-Toluylsäure wurde nicht erhalten. Beim Schmelzen mit KOH liefert das Kaliumsalz die schon von Tiemann und Schotten [3]) aus o-Kresol dargestellte *o-Homo-p-oxybenzoësäure*, Schmp. 172—173°. J. R. erhielt die Säure mit ½ Mol. H^2O krystallisirt und fand den Schmelzpunkt der wasserhaltigen Säure bei 146,5—147° (uncorr.), den der wasserfreien Säure bei 170,5—171° (uncorr.) oder 174—175° (corr.) J. R. beschreibt noch das Calciumsalz, $(C^8H^7O^3)^2Ca + 3\,H^2O$, als mikroskopische Nadeln; Bariumsalz + $3\,H^2O$, perlglänzende Massen; Mangansalz + $2\,H^2O$, hellbraune Prismen; Kupfersalz + $1\frac{1}{2}\,H^2O$, dunkelgrüne, schöne,

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 360.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 327.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 355.

compacte Prismen; Silbersalz, schöne compacte Krystalle. Mit Salpetersäure behandelt gibt die Säure ein noch nicht untersuchtes Nitroproduct; mit Aetzkalk destillirt liefert sie *o-Kresol*, welches sowohl am Schmelzpunkt seines Benzoyläthers als auch durch die Oxydation zu Salicylsäure erkannt wurde. Schmilzt man das Kaliumsalz der Sulfamin-m-toluylsäure mit Natriumformiat, so entsteht *Xylidinsäure*, Schmp. 280—282,5° (uncorr.). Auch die *Sulfoisophtalsäure* ist eingehend untersucht worden; sie schmilzt bei 285 bis 287°. J. R. beschreibt ausser dem oben erwähnten sauren Kaliumsalz das Bariumsalz, $C^6H^2COOH\left\langle{SO^3 \atop CO^2}\right\rangle Ba + 1\frac{1}{2}H^2O$, welche aus dem zweifach sauren Kaliumsalz auf Zusatz von Chlorbarium als weisser, krystallinischer Niederschlag fällt; ferner das entsprechende Calciumsalz + 4 H^2O, welches beim Abstumpfen der freien Säure mit Doppelspath entsteht; es krystallisirt in compacten, anscheinend monoklinen Prismen. Das Silbersalz ist ein amorpher, in Wasser schwer löslicher Niederschlag. Schmilzt man ihr Kaliumsalz mit KOH, so entsteht *α-Phenoldicarbonsäure* [1], Schmp. 298 bis 299°. J. R. beschreibt deren Ba-, Ca-, Cd- und zwei Sibersalze. Auf Grund dieser Beobachtungen stellt Remsen folgende Formeln auf: *m-Xylolsulfamid* (Schmp. 137,5—138°), $C^6H^3\overset{1}{CH^3}\overset{3}{CH^3}\overset{4}{SO^2NH^2}$; *Sulfamin-m-toluylsäure*, $C^6H^3\overset{1}{CO^2H}\overset{3}{CH^3}\overset{4}{SO^2NH^2}$; *Oxytoluylsäure* (Schmp. 174—175°), $C^6H^3\overset{1}{CO^2H}\overset{3}{CH^3}\overset{4}{OH}$. Die von O. Jacobsen [2]) durch Schmelzen mit Kalihydrat aus m-Xylenol erhaltene Oxytoluylsäure bezeichnet er in Uebereinstimmung mit O. J. als $C^6H^3\overset{1}{CH^3}\overset{3}{COOH}\overset{4}{OH}$ und macht auf die Verschiedenheit der von ihm erhaltenen Oxytoluylsäure mit der Säure von O. J. aufmerksam. In der Bildung dieser Säure aus m-Xylenol, sowie in der Bildung seiner Oxytoluylsäure aus α-m-Xylolsulfamid sieht J. R. eine Bestätigung der Regel, dass bei Oxydation Methyl als Seitenkette enthaltender aromatischer Verbindungen die OH-Gruppe oder ähnliche Gruppen, welche sich in der o-Stellung zum CH^3 befinden, dann gewissermassen schützend auf die Methylgruppe einwirken, wenn das Oydationsmittel ein saures ist, umgekehrt aber die Oxydation begünstigen, wenn das Oxydationsmittel alkalisch ist. Aus m-Xylenol muss also beim Schmelzen mit Kalihydrat eine Säure

---

1) Reimer und Tiemann, Jahresb. f. r. Ch. 1876, 292.
f. r. Ch. 1877, 410; Ost, Jahresber. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 357.

entstehen, welche OH und CO^2H in o-Stellung enthalten. In der That liefert O. J.'s Oxytoluylsäure mit Salzsäure p-Kresol; aus m-Xylol-Sulfamid muss aber eine Sulfamin-m-toluylsäure entstehen, welche CH^3 und SO^2NH^2 in o-Stellung enthält, was in Uebereinstimmung mit den Thatsachen steht.

Sulfamin-p-toluylsäure, $C^6H^3\overset{1}{C}H^3\,\overset{4}{C}OOH\,\overset{6}{S}O^2NH^2$, aus p-Xyolsulfamid und aus Cymolsulfamid durch Oxydation mittelst Chromsäure erhalten, krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 267° und geht beim Schmelzen mit KOH zunächst in die *Oxy-p-toluylsäure,* $C^6H^3\overset{1}{C}H^3\overset{4}{C}OOH\overset{6}{O}H$, [Schmp. 205° (uncorr.)] von v. Gerichten und Rösler [1]), später in *Oxyterephtalsäure* von Burkhardt [2]) über. L. B. Hall und Ira Remsen [3]) sehen in dieser von ihnen beobachteten Thatsache eine Bestätigung der Regel, dass die Sulfamingruppe im p-Xylolsulfamid die zu ihr in der o-Stellung befindliche Seitenkette, also hier CH^3, vor der Oxydation in saurer Lösung schützt. Wird die Sulfamin-p-toluylsäure durch Kaliumpermanganat oxydirt, so geht sie fast quantitativ in *Sulfoterephtalsäure* über, deren zweifach saures Kaliumsalz, $C^6H^3(CO^2H)^2SO^3K+H^2O$, in gut ausgebildeten Tafeln krystallisirt. Oxydirt man dagegen in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, so erhält man nur kleine Mengen von Sulfoterephtalsäure, dagegen reichlich die *Anhydrosulfaminterephtalsäure,* $C^6H^3\begin{matrix}-COOH\\ -CO\\ -SO^2\end{matrix}\!\!>NH$, deren Kaliumsalz, $C^6H^3(CO–NH–SO^2)CO^2K+H^2O$, in dicken Prismen krystallisirt; verliert bei 240° ein Mol. H^2O. Neutralisationsversuche zeigten, dass die Säure einbasisch ist. Wird Sulfamin-m-toluylsäure mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat oxydirt, so geht sie in Sulfoisophtalsäure über (siehe pag. 373). Ira Remsen und R. D. Coale [4]) zeigen jetzt, dass bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine *Anhydrosulfaminisophtalsäure* entsteht, eine Sulfaminisophtalsäure, welche der Sulfamin-m-toluylsäure entspricht, also gar nicht existiren kann, wie O. Jacobsen behauptet hatte (siehe oben pag. 373). Die Anhydrosulfaminisophtalsäure schmilzt bei 283,5° (uncorr.). Sie gibt mit K^2CO^3 versetzt ein Kaliumsalz, $C^6H^3(CO–NH–SO^2)COOK+2H^2O$. Die Constitution der Säure entspricht wohl der Formel $C^6H^3(\overset{1}{C}O–NH–\overset{2}{S}O^2)\overset{4}{C}O^2H$. Nach diesen und ähnlichen

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 358.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 407.
3) Berl. Ber. **12**, 1432.
4) Berl. Ber. **12**, 1436.

Beobachtungen (siehe pag. 370 bei o-Sulfobenzoësäure, pag. 375 bei Sulfamin-p-toluylsäure) scheint eine CO^2H- und eine SO^2NH^2-gruppe in o-Stellung zu einander nicht existiren zu können, sondern sofort unter Abspaltung von H^2O auf einander reagiren zu müssen (siehe übrigens pag. 377 bei Sulfaminmesitylensäure).

Hydrozimmtsäure, Bildung aus Benzylmalonsäure, siehe pag. 210.

E. und H. Salkowski [1]) haben nachgewiesen, dass bei der Pankreasverdauung des Eiweisses neben Buttersäure und Valeriansäure auch *Phenylpropionsäure* entsteht.

Sowohl beim Nitriren von Hydrozimmtsäure in der Hitze, als auch beim Nitriren von p-Nitrohydrozimmtsäure (Schmp. 164°) entsteht *Dinitrohydrozimmtsäure*, $C^6H^3(NO^2)^2C^2H^4COOH$, welche aus siedendem Wasser in schwach gelblichen, langen, derben Nadeln oder in kurzen, dicken Prismen krystallisirt, Schmp. 126,5°; in Aether, Alkohol, Eisessig, weniger in Benzol und Chloroform löslich. Silbersalz, meist krystallinische Fällung. Aethyläther, aus Säure, Alkohol und Salzsäure, lange, farblose, seideglänzende Nadeln, Schmp. 32°. Durch Schwefelammonium wird die Säure in *Amidonitrohydrozimmtsäure*, $C^6H^3(NH^2)(NO^2)C^2H^4COOH$, verwandelt. Diese krystallisirt aus Wasser in breiten Platten oder flachen Nadeln, Schmp. 137—139°; Zinn und Salzsäure reduciren auch die zweite Nitrogruppe, es entsteht *Amidohydrocarbostyril*,

$$NH^2{-}C^6H^3\begin{matrix}\diagup NH{-}CO \\ \quad\;\; | \\ \diagdown CH^2{-}CH^2\end{matrix},$$

welches aus heissem Wasser in kurzen, dicken, wohlausgebildeten Prismen krystallisirt; Schmp. 211°; in kochendem Wasser, warmem Alkohol und Eisessig, weniger in Chloroform und Benzol, nicht in Schwefelkohlenstoff löslich. Es bildet mit Salsäure ein in weissen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat, $C^9H^{10}N^2OHCl$, dessen Chloroplatinat in breiten, gelben Blättchen krystallisirt. Brom in Eisessig liefert gleichzeitig bei 218—219° schmelzendes *Monobromamidohydrocarbostyril* und bei 179° schmelzendes *Dibromamidohydrocarbostyril*. S. Gabriel und J. Zimmermann [2]) stellen daraufhin folgende Formeln auf: $C^6H^3\overset{1}{NO^2}\overset{3}{NO^2}\overset{4}{(C^3H^5O^2)}$, Dinitrohydrozimmtsäure. $C^6H^3\overset{1}{NH^2}\overset{3}{NO^2}\overset{4}{(C^3H^5O^2)}$, Amidonitrohydrozimmtsäure und $C^6H^3\overset{1}{NH^2}\overset{3}{NH}{-}\overset{4}{(COCH^2CH^2)}$, Amidohydrocarbostyril.

Mononitro-p-äthylbenzoësäure. Die Aethylbenzoësäure nitrirt sich sehr leicht durch einfaches Eintragen in kalt gehaltene, rau-

1) Berl. Ber. **12**, 107. 2) Berl. Ber. **12**, 600.

chende Salpetersäure und mehrstündiges Stehenlassen der erhaltenen Lösung. Die Lösung wird darauf in Wasser gegossen, die herausgefallene Nitrosäure auf einem Filter gesammelt, kalt ausgewaschen und in kochendem Wasser aufgelöst; sie krystallisirt daraus beim Erkalten der Flüssigkeit in langen, feinen, sofort constant bei 155 bis 156° schmelzenden Nadeln. Die Entstehung einer isomeren Mononitroäthyl-p-benzoësäure resp. einer dinitrirten Säure wurde nicht beobachtet; die geringen Mengen der noch in den wässrigen Mutterlaugen verbliebenen Säure zeigten einen nur um einige Grade niederen Schmelzpunkt, im Uebrigen aber dasselbe Verhalten. Die Nitro-p-äthylbenzoësäure entsteht auch als Nebenproduct in nicht unbeträchtlicher Menge bei der Gewinnung der p-Aethylbenzoësäure aus p-Diäthylbenzol und verdünnter Salpetersäure. Eine gleichzeitig hierbei auftretende, noch höher als die Mononitrosäure schmelzende, in schönen Nadeln krystallisirende Säure scheint Dinitro-p-äthylbenzoësäure zu sein. Die Mononitro-p-äthylbenzoësäure ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, bedeutend leichter aber in kochendem, woraus sie beim Erkalten in langen, feinen, bei 156° schmelzenden, sublimirbaren Nadeln krystallisirt, welche sich am Licht gelblich färben; Alkohol löst die Säure sehr leicht, bei Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt dieselbe in kleinen, glänzenden Nädelchen heraus; löst man jetzt durch Erwärmen den erhaltenen Niederschlag wieder auf, so krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit die Säure in langen, büschelförmig gruppirten Nadeln heraus; aus Aether krystallisirt die Säure ebenfalls in Nadeln; aus der alkoholischen Lösung setzen sich compacte prismatische Krystalle ab; auch Benzol und Chloroform lösen die Säure leicht. Daraus krystallisirt sie in Prismengruppen. Ba-salz, Blättchen, in Wasser ziemlich schwer löslich. Ca-salz + $2H^2O$ zu Büscheln vereinigte Nadeln. Sr-salz + $4H^2O$, perlmutterglänzende Blätter. Na-salz + $2H^2O$, schöne, grosse, in Wasser leicht lösliche Blätter (H. Aschenbrandt und P. Jannasch [1])). Bezüglich einiger Bemerkungen über Diäthylbenzol und Aethylbenzoësäure von Fittig und König [2]) sei auf die Abh. verwiesen.

Nach Oscar Jacobsen [3]) entsteht bei Oxydation von **Mesitylensulfamid** durch Chromsäure nicht, wie Hall und Remsen [4]) angeben, *p-Sulfaminmesitylensäure*, sondern *o-Sulfaminmesitylensäure*. Eine Mischung beider Säuren erhält man durch Oxydation

1) Berl. Ber. 12, 1304.
2) Ann. Ch. Ph. 144, 285.
3) Berl. Ber. 12, 604.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 393.

des Mesitylensulfamids mit Kaliumpermanganat. Die *o-Sulfaminmesitylensäure*, $C^6H^2\overset{1}{C}H^3\overset{3}{C}H^3\overset{5}{C}O^2H\,\overset{6}{S}O^2NH^2$, schmilzt bei 259° oder 263° (corr.), die *p-Sulfaminmesitylensäure*, $C^6H^2\overset{1}{C}H^3\overset{3}{C}O^2H\,\overset{5}{C}H^3\,\overset{6}{S}O^2NH^2$, bei 276° (corr.). Ueber beide Säuren sowie ihre Salze wird kurz berichtet, ausführliche Mittheilung versprochen. Die o-Säure gibt beim Schmelzen mit KOH Mesitylensäure (es findet also hier *Ersatz der Sulfogruppe durch Wasserstoff* statt, wie bei der Toluoldisulfosäure nach Senhofer [1]), bei der Mesitolsulfosäure nach O. Jacobsen [2]) und bei der zweiten Sulfosäure des flüssigen m-Xylenols, welche nach O. Jacobsen [3]) hierbei glatt in *p-Homosalicylsäure* übergeht). Schmelzendes Natron führt gleichfalls in Mesitylensäure über, erzeugt aber gleichzeitig noch das bei 137° schmelzende α-m-Xylolsulfamid, dem Jacobsen die Formel $C^6H^3\overset{1}{C}H^3\overset{3}{C}H^3\overset{4}{S}O^2NH^2$ gibt (vgl. auch Remsen pag. 374). Die p-Sulfaminmesitylensäure (nach O. J.) gibt beim Schmelzen mit KOH dagegen *p-Oxymesitylensäure*, $C^6H^2\overset{1}{C}H^3\overset{3}{C}O^2H\,\overset{5}{C}H^3\overset{6}{O}H$. Diese Säure schmilzt bei 223° und zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in CO^2 und festes *m-Xylenol*, welches die Formel $C^6H^3\overset{1}{C}H^3\overset{2}{O}H\overset{3}{C}H^3$, hat [4]). Der Methyläther der p-Oxymesitylensäure schmilzt bei 130°, der Aethyläther bei 113°. Dieselbe Säure entsteht auch aus *β-Amidomesitylensäure* [5]) nach bekannten Methoden.

Xylylsäure, $C^6H^3\overset{1}{C}H^3\overset{3}{C}H^3\overset{4}{C}OOH$, haben E. Ador und Fr. Meier [6]) bei Einwirkung von $COCl^2$ auf m-Xylol, in Gegenwart von Aluminiumchlorid, und Zersetzen des Reactionsproductes mit Wasser erhalten. Die Säure bildet lange Prismen, Schmp. 126°, Sdp. 267° bei 727 Mm.; Ba-salz dicke, harte Blätter; Ca-salz kleine Prismen; Ag-salz Nadeln; NH^4-salz Prismen; Chlorid Nadeln, Schmp. 25,5 bis 25,6°, Sdp. 234—236°; Amid Nadeln, Schmp. 181°. Aus den unter 234° siedenden Antheilen der Producte der Einwirkung von PCl^5 auf Xylylsäure erhielten Verff. ein bei 172° schmelzendes Amid, welches jedoch beim Verseifen die bei 126° schmelzende Xylylsäure lieferte. Anilid, zu Büscheln vereinigte Krystalle, Schmp. 138,5°.

---

1) Ann. Ch. Ph. **164**, 134.
2) Ann. Ch. **195**, 282, siehe auch pag. 355 bei Mesitol.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 328; Berl. Ber. **12**, 606.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 328.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 342.
6) Arch. sc. ph. nat. [2] **2**, 305; Berl. Ber. **12**, 1968.

α- und **β-Isodurylsäure**, $C^6H^2(CH^3)^3COOH$, vrgl. pag. 358 bei Isodurol.

Cymolcarbonsäure, $C^6H^3(CH^3)(C^3H^7)(COOH)$, haben E. Paternò und P. Spica [1]) aus dem früher beschriebenen Amid der Cymolcarbonsäure [2]) durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° oder durch Schmelzen mit KOH erhalten. Sie bildet biegsame, bei 63° schmelzende Nadeln. Durch Schmelzen von cymolsulfosaurem Natrium mit Natriumformiat oder durch Einwirkung von CO^2 auf Bromcymol und Natrium konnte die Säure nicht erhalten werden.

O. Miller [3]) erhielt bei der trocknen Destillation von **phtalsaurem** *Calcium* Benzol, Benzophenon, Diphenylenphenylmethan (?), Schmp. 145,5—146°, und einen Kohlenwasserstoff, Schmp. 243 bis 244°. Benzoësäure war nicht nachzuweisen; ebensowenig ein *Keton* $C^6H^4{=}CO$.

Oxydirt man Nitronaphtalin mit Chromsäure in Eisessig, so erhält man *Nitrophtalsäure;* (Schmp.) 212°) und deren Aldehyd (Schmp. 135°), welch Erstere sich mit Bromwasserstoff in CO^2 und *Di-* und *Tribrombenzoësäure* zersetzt; Jodwasserstoff erzeugt *m-Amidobenzoësäure*. (Beilstein und Kurbatow [4])).

Bromterephtalsäure, $C^6H^3Br(CO^2H)^2$, hat H. Fischli [5]) aus Brom-p-toluylsäure [6]) durch Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung dargestellt. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in blendend weissen, mikroskopischen Nädelchen, Schmp. 304—305°. Bildet keine charakteristischen Salze. Kaliumsalz, leicht lösliche, seideglänzende Nadeln; Kupfersalz, hellblauer, krystallinischer Niederschlag; Blei- und Silbersalz, weisse, unlösliche Flocken. Chlorid, $C^6H^3Br(COCl)^2$, flüssig, Sdp. 304—305,5° (corr.). Amid, $C^6H^3Br(CONH^2)^2$, Nadeln, Schmp. 270°. Methyläther, Nadeln, Schmp. 42°, Sdp. über 300°. Schmelzendes Natron verwandelt die Bromterephtalsäure in *Oxyterephtalsäure;* bei andauerndem Schmelzen entsteht Phenol und kaum Oxyterephtalsäure.

ALKOHOLSÄUREN.

Phenyllactimid siehe pag. 248.

Oxypropylbenzoësäure [7]) liefert nach R. Meyer [8]) bei Oxydation mit Chromsäuremischung schliesslich Terephtalsäure; als Zwischen-

1) Gaz. ch. it **9**, 400.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 302.
3) Berl. Ber. **12**, 1489.
4) Bull. soc. chim. **31**, 200; Berl. Ber. **12**, 688.
5) Berl. Ber. **12**, 619.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 280.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 369.
8) Berl. Ber. **12**, 1071.

product entsteht übrigens eine leicht zu fassende, als *p-Acetylbenzoësäure* bezeichnete Säure $C^9H^8O^3$. Mit Hülfe ihres Methylesters ist sie von gleichzeitig gebildeter Terephtalsäure zu trennen und als Ammoniumsalz rein darzustellen. Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich; in Alkohol und Aether ist sie ziemlich schwer löslich. Sie lässt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren, und wird dabei in schönen, weissen, glänzenden Nadeln erhalten, welche zuweilen eine Länge von mehreren Millimetern erreichen. Trotzdem ist eine Trennung von *Terephtalsäure, welche in kochendem Wasser keineswegs unlöslich ist, und sich beim Erkalten in sehr kleinen, mikroskopischen Krystalldrusen ausscheidet,* auf diesem Wege nicht zu erreichen. Auch Alkohol und Aether lösen neben der neuen Säure stets kleine Mengen von Terephtalsäure auf, welche sich dann mit jener wieder ausscheiden. Die neue Säure schmilzt bei 200°; höher erhitzt sublimirt sie. Ammoniumsalz, lange Nadeln. Silbersalz, weisser Niederschlag. Methylester, aus Säure, Methylalkohol und Salzsäuregas, krystallisirt am besten aus Wasser in kleinen, weissen Nadeln, Schmp. 92°. Bei der Verseifung scheint eine partielle Zersetzung stattzufinden, denn die erhaltene Säure schliesst Terephtalsäure ein. Um die Constitution festzustellen wurde mit Kalk destillirt und erwartet *Acetophenon* zu erhalten. Das Resultat war jedoch nicht entscheidend, da wohl ein nach Acetophenon riechendes aber hauptsächlich über 300° siedendes braunes Oel erhalten wurde. Ist die Säure als *p-Acetylbenzoësäure* oder *Acetophenoncarbonsäure* zu betrachten, so ist ihre Bildung analog derjenigen von Aceton aus Trimethylcarbinol und von Aceton aus α-Oxyisobuttersäure. — Im Anschluss an diese Beobachtungen hält es Verf. für möglich, dass die seither als *Insolinsäure* bezeichnete Säure vielleicht eine Mischung von Terephtalsäure mit Acetylbenzoësäure sei. — Der Methylester der *Propenylbenzoësäure* [1]) hat (im Diphenyldampf bestimmt) die Dampfdichte 5,89—6,02. Der Methylester der hochschmelzenden isomeren (polymeren) Propenylbenzoësäure [2]) wurde dargestellt. Er schmilzt bei 83°; beim stärkeren Erhitzen zersetzt er sich, selbst bei 250° verdampft er bei einer Luftverdünnung von 10 Mm. nur in geringem Grade. Verf. erwähnt noch von Salzen dieser Säure das NH^4-salz, $C^{10}H^9O^2(NH^4)$, zu kugeligen Aggregaten verwachsene Prismen, Ca-salz, $(C^{10}H^9O^2)^2Ca + 3H^2O$, undeutlich krystallinischer Niederschlag, Cu-salz, $(C^{10}H^9O^2)^2Cu$,

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 370. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 370.

hellblauer, schwach krystallinischer Niederschlag. Saure Salze wurden nicht erhalten. Jodwasserstoffsäure (spec. 1,586 bei 15°) und rother Phosphor reduciren die Säure bei 160° zu Cuminsäure.

Benzylmethylglycolsäure, $\frac{C^6H^5\text{_}CH^2}{CH^3} > C < \frac{OH}{COOH}$, haben S. Gabriel und A. Michael[1]) bei Einwirkung von Cyankalium auf die Natriumhydrosulfitverbindung des Benzylmethylketons gewonnen. Die Säure schmilzt bei 97—99°, zerfällt beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in CO und Phenylaceton. HJ wirkt reducirend, Producte sind noch nicht charakterisirt.

R. Anschütz und L. P. Kinnicutt[2]) berichten über einige Derivate der *Phenylpropionsäure*. Phenylmonobrompropionsäure, $C^6H^5\text{_}CH^2\text{_}CHBr\text{_}COOH$, war erhalten worden durch Einwirkung einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig auf Zimmtsäureäthyläther. Unter gleichzeitiger Verseifung fand Addition von Bromwasserstoff statt und allmälig schieden sich aus der klaren Lösung compacte Krystallkrusten aus. Allein die so erhaltenen Krystalle zeigten durchweg gekrümmte Flächen. Aus Chloroform umkrystallisirt, werden mühelos gut ausgebildete Krystalle gewonnen (siehe pag. 115). *Phenylbibrompropionsäurenormalpropyläther.* Schmp. 23°. Bei früheren Versuchen diesen Aether durch Addition von Brom an in Aether oder Schwefelkohlenstoff gelösten Zimmtsäurenormalpropyläther zu gewinnen, erhielten Verff. immer ein Oel mit zur Untersuchung wenig einladenden Eigenschaften. Eine bei Winterkälte angestellte Wiederholung des Additionsversuches lieferte gleichfalls einen sich nach fast völligem Verdunsten des als Lösungsmittel angewandten Aethers oder Schwefelkohlenstoffs ölförmig abscheidenden Körper, der jedoch alsbald zu einer weissgelben, krystallinischen Masse erstarrte. Durch Absaugen auf porösen Thontellern, wiederholtes Lösen und wiederholtes Absaugen ergab sich endlich der Phenylbibrompropionsäurenormalpropyläther in reinem Zustand. Eine Schmelzpunktregelmässigkeit ist selbst bei homologen Körpern bis jetzt selten beobachtet worden; wenn nicht Zufall, so liegt vielleicht bei den drei eben beschriebenen Aethern eine solche vor, indem die Differenz der Schmelzpunkte je zwei aufeinander folgender Körper nahezu dieselbe ist, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Schmp.	Diff.
Phenylbibrompropionsäuremethyläther . .	117°	
		48°
Phenylbibrompropionsäureäthyläther . . .	69°	
		46°
Phenylbibrompropionsäurenormalpropyläther	23°	

1) Berl. Ber. **12**, 814. 2) Berl. Ber. **12**, 537.

Dibenzoylphenylglycerinsäuremethyläther, Schmp. 113,5°, entsteht aus Phenylbibrompropionsäuremethyläther und Silberbenzoat. *Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther*. Schmp. 109°. Aus Toluol in einzelnen, ausgezeichnet ausgebildeten Krystallen zu erhalten (siehe pag. 115). **Phenylglycerinsäure**, C^6H^5_CHOH_CHOH_COOH. Zu dem Dibenzoylphenylglycerinsäuremethyläther wurde die berechnete Menge alkoholisches Kali gegeben um alle Aethergruppen wegzunehmen. Die Reaction tritt sofort ein und es macht sich gleichzeitig ein eigenthümlicher, aromatischer, ätherartiger Geruch bemerklich. Durch Erhitzen der Flüssigkeit auf dem Wasserbad unter Rückflusskühlung wird die Reaction beschleunigt. Es wird filtrirt, das Filtrat um den Alkohol zu beseitigen zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit dem Abfiltrirten vereinigt und die weisse, krystallinische Masse in Wasser gelöst. Von einer geringen Menge eines in Wasser unlöslichen Oeles wird die wässrige Lösung durch Aether befreit. Von dem Oel wurde noch nicht genug gewonnen um es genau untersuchen zu können. Die wässrige Lösung von benzoësaurem und phenylglycerinsaurem Kalium wird mit Salzsäure vorsichtig angesäuert, die gefällte Benzoësäure abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aether gekocht und heiss filtrirt. Die so resultirende, ätherische Lösung wird dann mit Wasser ausgeschüttelt, bis das Wasser nur noch eine schwach saure Reaction besitzt. Die wässrige Lösung, zur Syrupconsistenz eingedampft, überlässt man im Exsiccator über Schwefelsäure sich selbst. Allmälig scheiden sich nadelförmige Krystalle ab, und wenn die Substanz wasserfrei wird, erstarrt schliesslich alles zu einer faserig krystallinischen Masse von Phenylglycerinsäure. Der Schmelzpunkt der Säure liegt etwa bei 117°, allein schon bei 100° beginnt sehr allmählig eine Zersetzung, die bei längerem Erhitzen auf 110° recht merkbare Dimensionen annimmt. Die freie Säure ist löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Aether, nahezu unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, dagegen in jedem Verhältniss löslich in Wasser. Letztere Eigenschaft verhalf zu einer einfachen Trennungsmethode der Phenylglycerinsäure von der immer in grosser Menge gleichzeitig anwesenden Benzoësäure. Der verdünnten ätherischen Lösung eines Gemisches von Benzoësäure und Phenylglycerinsäure wird durch Wasser keine Benzoësäure, wohl aber alle Phenylglycerinsäure entzogen. Kaliumsalz liess sich nicht in einer zur Analyse geeigneten Form erhalten. Bariumsalz, gummiartige Masse, ziemlich löslich. Silbersalz fällt als amorpher, weisser, lichtempfindlicher Niederschlag, wenn die sehr concentrirte,

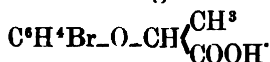
mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung der Phenylglycerinsäure mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat vorsichtig versetzt wird. Das Silbersalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in ihm wurde endlich ein analysirbares Salz der Phenylglycerinsäure erhalten, das mit der angegebenen Formel gut stimmende Zahlen gab. Bei der Zersetzung des Silbersalzes durch Erhitzen im Porzellantiegel verflüchtigt sich nach anscheinend glatter Reaction ein hellgelbes Oel von styrolartigem Geruch. Der Zerfall des Silbersalzes soll genau studirt werden. Zur *Umwandlung der Phenylglycerinsäure in Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther* behandelten Verff. 2 Gr. der reinen Säure mit 5 Gr. Benzoylchlorid bei 150° im Oelbad bis keine Salzsäure mehr entwich. Die Flüssigkeit besass alsdann einen Geruch, der sehr an den Geruch des Oeles erinnerte, dessen Auftreten bei der Verseifung des Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther oben erwähnt wurde. Zu dieser Flüssigkeit wurde ein gleiches Volum absoluten Alkohols gesetzt und durch die so entstandene Lösung ein kräftiger Salzsäurestrom bis zur vollkommenen Sättigung getrieben. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte nahm die Menge der an den Gefässwänden ausgeschiedenen Krystalle nicht mehr zu; dieselben erwiesen sich nach dem Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol als völlig identisch mit dem aus Phenylbibrompropionsäureäthyläther durch Behandlung mit Silberbenzoat dargestellten Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther. Sie schmolzen bei 109° und zeigten gleiche Löslichkeitsverhältnisse. Die Säure verhält sich zum Phenylglycerin oder Stycerin genau so wie die Glycerinsäure zum Glycerin, wesshalb Verff. sie auch Stycerinsäure nennen.

Phenolglycolsäure [1]) oder Oxyphenylessigsäure, $C^6H^5{-}O{-}CH^2{-}COOH$, hat Piero Giacosa [2]) aus Phenol, Monochloressigsäure und Natronlauge erhalten. Von P. Fritzsche [3]) ist diese Säure genauer untersucht worden (siehe unten). Die homologe *Phenol-α-oxypropionsäure* oder *Oxyphenylpropionsäure*, $C^6H^5{-}O{-}CH\left\langle{CH^3 \atop COOH}\right.$, ist von L. Saarbach [4]), die *Pyrogalloltriglycolsäure*, $C^6H^3{\equiv}(O{-}CH^2{-}COOH)$, von P. Giacosa dargestellt und untersucht worden. *Phenolglycolsäure* schmilzt bei 96° und destillirt unter geringer Zer-

1) Heintz Pogg. Ann. **109**, 489.
2) Gaz. ch. it. **9**, 471; J. pr. Ch. [2] **19**, 396.
3) J. pr. Ch. [2] **19**, 33; ausführl. J. pr. Ch. [2] **20**, 267.
4) J. pr. Ch. [2] **19**, 175.

setzung bei 285°; sie ist nicht giftig und besitzt stark antiseptische Wirkungen. Na-salz, $C^8H^7O^3Na + \frac{1}{2}H^2O$, Nadeln oder Schüppchen. K-salz, ebenso. NH^4-salz, Schuppen. Ca-salz, $(C^8H^7O^3)Ca + 7H^2O$, lange Nadeln. Ba-salz, $(C^8H^7O^3)^2Ba + 3H^2O$, Blätter. Methylester, flüssig, Sdp. 245° (uncorr.), spec. Gewicht 1,15 bei 17,5°.. Aethylester, flüssig, Sdp. 251°, spec. Gew. 1,104 bei 17,5°. Die Säure ätherificirt sich leicht. Amid, $C^8H^7O^2NH^2$, aus Aethylester und NH^3, strahlig krystallinische Masse, Schmp. 101,5°. Nitril, C^8H^7ON, aus Amid und P^2O^5, flüssig, Sdp. 235—238°, spec. Gew. 1,09 bei 17,5°. Thiamid, C^8H^9ONS, aus Nitril, alkohol. NH^3 und H^2S, rhombische Prismen, Schmp. 111°. Anilid, $C^8H^7O^2NHC^6H^5$, durch Erhitzen von Phenolglycolsäure mit Anilin, lange Nadeln, Schmp. 99°. Salpetersäure verwandelt die Phenolglycolsäure in *Dinitrophenol*, Schmp. 110—111°. *o-Nitrophenolglycolsäure*, $\overset{1}{N}O^2\text{-}C^6H^4\text{-}\overset{2}{O}\text{-}CH^2\text{-}COOH$, liess sich nicht aus Phenolglycolsäure, wohl aber aus o-Nitrophenol ebenso wie die Phenolglycolsäure aus Phenol herstellen. Sie krystallisirt aus Wasser in gelblichen, mikroskopischen Octaëdern, Schmp. 149°. Na-salz + H^2O, glänzende, gelbe Krystallschuppen. Ba-salz + H^2O, gelbe Nadeln. Cu-salz + $5H^2O$, smaragdgrüne Prismen. Die Säure geht bei Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure sogleich in das innere *Anhydrid*, $C^8H^7NO^2$, wohl $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH\text{-}CO\\O\text{-}CH^2\end{matrix}\right\rangle$, lange Nadeln, Schmp. 143—144°, über. *p-Nitrophenolglycolsäure*, aus p-Nitrophenol, rhombische oder monokline Blättchen. Schmp. 183°. Na-salz + $3H^2O$, gelbe Nadeln. Ba-salz + $10H^2O$, citronengelbe Schuppen. Cu-salz + $10H^2O$, himmelblaue Nädelchen. Die Säure lässt sich reduciren; es entsteht eine leicht zersetzliche, noch nicht näher untersuchte Amidoverbindung. Eine wässrige Lösung von Phenolglycolsäure gibt nach P. Giacosa mit Brom einen weissen krystallinischen Niederschlag von *Monobromphenolglycolsäure*, $C^6H^4Br\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}COOH$, nach P. Fritzsche eine Mischung mehrerer Körper. Der krystallinische Niederschlag löst sich in heissem Wasser; aus dieser Lösung scheiden sich aber feine Nadeln aus, auf welchen feine, weisse Knötchen haften. Lässt man Brom auf Phenolglycolsäureäthylester in CS^2 einwirken, so erhält man nach P. F. leicht ein Monobromprodukt, welches beim Verdunsten des CS^2 in schönen, glänzenden, rhombischen Krystallen anschiesst. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Aether der Monobromphenolglycolsäure rein erhalten. Dieser wurde mit Natronlauge gekocht und die Lösung mit Salzsäure versetzt; jetzt schied

sich die Monobromphenolglycolsäure in weissen, flockigen Massen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den kleinen oben erwähnten Knötchen ähnliche Abscheidungen gaben. Die Säure schmilzt bei 153—154°. Na-salz + $2H^2O$, farblose Nadeln. Ba-salz + $3H^2O$, aus Schuppen bestehender Niederschlag. Cu-salz, blaue Prismen. Aethylester (siehe oben), rhombische Tafeln, Schmp. 59°. Eine *Phenolbromglycolsäure* darzustellen, gelang nicht. — *Pyrogallolglycolsäure,* aus Pyrogallol, Monochloressigsäure und Natronlauge erhalten, ist in heissem Wasser sehr leicht löslich, weniger in kaltem. Bei 14,5° wird 1 Th. Säure von 75,5 Th. Wasser gelöst. Aus heisser wässriger Lösung abgekühlt, krystallisirt sie in langen, weissen, rhombischen Nadeln. Im Capillarröhrchen schmilzt sie bei 198°. Die Pyrogalloltriglycolsäure ist dreibasisch. Wird die Säure in wenig überschüssiger Kalilauge gelöst und der Lösung Alkohol zugesetzt, so krystallisirt in schönen weissen Nadeln ein basisches Salz aus, das in Wasser zerfliesslich, dagegen in absolutem Alkohol unlöslich ist. Wird das basische Salz in Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt, so fällt krystallinisch ein in kaltem Wasser nur wenig lösliches saures Salz von der Zusammensetzung $C^{12}H^{11}O^9K + H^2O$ aus. Das Krystallwasser entweicht erst bei 110° im Luftbade. — *Phenol-α-oxypropionsäure,* aus Phenolnatrium und α-chlorpropionsaurem Natrium, krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in glasglänzenden Nadeln, Schmp. 112—113°; ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; mit Wasserdämpfen flüchtig. K- und Na-salz krystallisiren gut, Bromwasser erzeugt eine *Bromphenol-α-oxypropionsäure,*



$$C^6H^4Br{-}O{-}CH\langle^{CH^3}_{COOH}.$$

OXYSÄUREN.

Nach O. Nasse [1]) sollen alle im Benzolkern einfach hydroxylirten aromatischen Verbindungen beim Erwärmen mit Millon'schem Reagenz eine rothe Färbung, bezw. einen rothen Niederschlag geben.

Darstellung von **Salicylsäure** aus Phenol, CO^2 und Natriumsulfhydrat. J. Bang [2]).

Reaction auf Salicylsäure. Nach Schulz [3]) tritt beim Mischen von Salicylsäurelösung mit Kupfervitriollösung eine lebhaft smaragd-

1) Sitzungsber. der Naturf. Ges. zu Halle März 1879; Berl. Ber. **12,** 1452.

2) Berl. Ber. **12,** 209.

3) Arch. Pharm. [3] **15,** 246; Pharm Z. Russl. **18,** 565.

grüne Färbung auf; deutlicher ist dieselbe mit Natriumsalicylatlösung (noch wahrnehmbar bei Verdünnung der letzteren von 1:2000).

Stefano Pagliani [1]) untersuchte, unter welchen Verhältnissen und in welchen Mengen die einzelnen Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure) die *Eisenreaction der Salicylsäure* verhindern können. Es ist hierauf der Verdünnungsgrad der Lösung von Einfluss, aber unter sonst gleichen Bedingungen wurde die Reaction verhindert, wenn auf 1 Th. Salicylsäure etwa 400 Th. Schwefelsäure oder ca. 385 Th. Salpetersäure oder ca. 36 Th. Salzsäure vorhanden waren. Essigsäure wirkt bei noch viel geringerer Menge.

Nachweis von Salicylsäure im Bier. (M. Blas [2])).

Nach Byasson [3]) erscheint die als Natronsalz vom Menschen genossene *Salicylsäure* schon nach 25 Minuten im Harn. Eine Dosis von 3 Gr. soll nach 30—40 Stunden vollständig aus dem Körper abgeschieden sein. Ein Theil der Säure soll in Salicin, Salicylursäure und wahrscheinlich auch Oxalsäure umgewandelt werden. Der nach dem Einnehmen von 2—3 Gr. Natriumsalicylat zunächst gelassene Harn lenkt die Polarisationsebene nach links (wegen gebildeten Salicins) ab. *Salicin* in den Magen eingeführt findet sich nach wenigen Stunden unverändert im Harn.

Vulpius [4]) berichtet über einige *salicylsaure Salze* und deren Anwendungsformen.

Salicylsäuremethylester ist nach H. Köhler [5]) der Hauptbestandtheil des *Oleum gaultheriae punctatae* (Sdp. 221—222°) und des *Oleum gaultheriae leucocarpae* (Sdp. 221—223°).

Beim *Nitriren von m-Chlorsalicylsäure* (Schmp. 172°) mit rauchender Salpetersäure erhielten E. F. Smith und G. K. Peirce [6]) *α-Chlordinitrophenol* (Schmp. 80°, Erstarrungspunkt 69°, Kaliumsalz, wasserfreie rothe Nadeln, Silbersalz, rothe Nadeln), ein isomeres *Chlordinitrophenol* (Schmp. 79—80°, Erstarrungspunkt 25°, Kaliumsalz + $1\frac{1}{2}H^2O$ orangefarbige Nadeln, Silbersalz bronzefarbige Nadeln) und eine *Nitrochlorsalicylsäure* (hellgelbe Nadeln, Schmp. 162—163°, leicht löslich in Wasser, Ka-, Ba- und Ag-salz, wasserfrei; Aethylester, Nadeln, Schmp. 89°; Amid, Schmp. 199°). *α-Chlordinitrophenol* verbindet sich mit Anilin zu einer bei 137° schmelzenden, gelben Masse, $C^6H^2Cl(NO^2)^2(OH) + C^6H^7N$.

1) Gaz. ch. it. **9**. 23; Berl. Ber. **12**, 385.
2) J. pr. Ch. **19**, 43; aus Bull. Acad. roy. de medicine de Belg. **12**, Nr. 9.
3) Pharm. Z. Russl. **18**, 205.
4) Arch. Pharm. [3] **14**, 239.
5) Berl. Ber. **12**, 246.
6) Amer. Ch. J. **1**, 176; Berl. Ber. **13**, 34; vergl. auch Jahresber. f. r Ch. 1878. 352.

p-Nitrosalicylsäure, $C^6H^3\overset{1}{COOH}\,\overset{2}{OH}\,\overset{5}{NO^2}$, (Schmp. 228°) hat A. Goldberg [1]) sowohl durch Nitriren von Salicylsäure, als auch nach der Weselsky'schen *Reaction* [2]) durch Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf ätherische Lösung von Salicylsäure (in letzterem Falle neben kleinen Mengen von p-Diazosalicylsäure) erhalten. Dieselbe Säure entsteht auch bei der Darstellung der p-Diazosalicylsäure (siehe unten). Nach Reduction dieser Nitrosalicylsäure mit Zinn und Salzsäure erhält man ein *Chlorostannat der p-Amidosalicylsäure*, aus welchem man das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausfällt. Leitet man nun Salpetrigsäureanhydrid in die so erhaltene, von H^2S durch Kochen befreite Lösung, oder stellt man sich zuerst trockene salzsaure Amidosalicylsäure dar, löst diese in Alkohol und leitet dann N^2O^3 ein oder setzt man Aethylnitrit zu alkoholischer Lösung, so erhält man *p-Diazosalicylsäure* in Form einer krystallinischen Ausscheidung; als Nebenproducte entstehen hiebei je nach den Versuchsbedingungen *Tri-* und *Tetrachlorchinon*, Salicylsäure und p-Nitrosalicylsäure. Diese Diazosalicylsäure gibt nun mit Jodwasserstoffsäure erwärmt, *p-Jodsalicylsäure*, $C^6H^3\overset{1}{COOH}\,\overset{2}{OH}\,\overset{5}{J}$, (Schmp. 196°) [3]), ebenso wie diejenige p-Diazosalicylsäure, welche man neben der p-Nitrosalicylsäure bei der Weselsky'schen Reaction, in Anwendung auf Salicylsäure erhalten hatte (siehe oben). Beim Schmelzen mit KOH oder NaOH liefert diese p-Jodsalicylsäure reichliche Mengen von *p-Oxysalicylsäure*, $C^6H^3\overset{1}{COOH}\,\overset{2}{OH}\,\overset{5}{OH}$, (Schmp. 197°, durch Bleizucker nicht fällbar), neben kleinen Mengen eines noch nicht genau untersuchten *Esteranhydrids der Oxysalicylsäure* (durch Bleizucker fällbar und aus dem Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden). Mit Bimstein destillirt liefert die Oxysalicylsäure *kein Brenzcatechin*, sondern nur Hydrochinon. Der bei der Behandlung mit Bleiacetat erhaltene Niederschlag wurde nicht weiter untersucht. Die Oxysalicylsäure krystallisirt in wohl ausgebildeten Nadeln oder Prismen; sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer löslich in sehr verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, sie bräunt sich aber sehr leicht beim Stehen in saurer Lösung; sie ist äusserst schwer löslich in Benzol und Chloroform und vollkommen unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Von Eisenchlorid wird sie in wässriger Lösung schön tiefblau gefärbt; die Färbung hält, wenn die Mengenverhältnisse gut getroffen worden sind, Stunden und selbst

1) J. pr. Ch. [2] **19**, 359.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 263.
3) *Literatur über Jodsalicylsäure* siehe Abh.

Tage lang an und wird durch kohlensaures Alkali sofort in schmutzig roth übergeführt. Mit Bleiacetat gibt Oxysalicylsäure keinen Niederschlag. In ammoniakalischer Lösung wird sie durch Silbernitrat im ersten Momente weiss ausgefällt, sofort tritt aber auch Bräunung ein und Bildung eines Silberspiegels, vollständige Reduction erfolgt bei gelindem Erwärmen. Wässrige Lösung reducirt Silbernitrat gleichfalls schon in der Kälte, vollständig beim Erhitzen, desgleichen alkalische Kupferlösung. Ammoniak löst Oxysalicylsäure zuerst ziemlich farblos, die Lösung färbt sich aber bald rothbraun, noch rascher erfolgt die Bräunung beim Lösen in Kali- oder Natronlauge. Das Ammonsalz krystallisirt in wohlausgebildeten, feinen, sternförmig zusammengelagerten Nadeln. Beim Kochen der wässrigen Lösung von Oxysalicylsäure mit Bariumcarbonat wird lebhaft Kohlensäure entwickelt; aus dem Filtrat vom überschüssigen Bariumcarbonat krystallisirt bei gehöriger Concentration das Barytsalz in wohlausgebildeten Nadeln, in Drusen rosettenartig aggregirt. Die freie Säure ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Der Aethylester, aus Säure, Alkohol (und einer kleinen Menge concentrirter Schwefelsäure) beim Erwärmen entstehend, krystallisirt in Nadeln, Schmp. 75°; mit Wasserdämpfen flüchtig und von angenehm obstartigem Geruch. Das oben erwähnte esterartige Anhydrid lässt sich nicht rein erhalten, aus Wasser krystallisirt es in gelben Nadeln, enthält aber stets noch freie Oxysalicylsäure; wird es mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so geht es in Oxysalicylsäure über. Wird Diazosalicylsäure mit Wasser gekocht, so liefert sie nur wenig Oxysalicylsäure (neben Harzen, wahrscheinlich Esteranhydrid), bessere Ausbeute (mehr als 50 % der berechneten) erhält man, wenn man vor dem Kochen so viel verdünnte Schwefelsäure zusetzt, dass sich alle Diazosalicylsäure schon in der Kälte löst. Die so gewonnene Oxysalicylsäure ist in allen Beziehungen identisch mit der aus Jodsalicylsäure dargestellten.

Nitrosalicylsäure. Um den Nachweis zu liefern, dass im monosubstituirten Benzol zwei m-Wasserstoffatome enthalten sind, stellte H. Hübner durch Nitriren von Salicylsäure zwei isomere Salicylsäuren her, eliminirte in beiden einerseits die OH-gruppe und erhielt so aus beiden m-Nitrobenzoësäure, andrerseits die CO^2-gruppe und erhielt aus einer Nitrosalicylsäure o-, aus der andern p-Nitrophenol. In einer ausführlichen Abhandlung [1]) beschreibt H. H.

1) Ann. Ch. **195**, 1. Die Resultate sind grösstentheils schon in den frühern Jahresberichten besprochen, sollen jedoch der Uebersicht wegen,

nunmehr die in dieser Richtung unternommenen Versuche und die hiebei gewonnenen Verbindungen. Um jeden Einwand der Voraussetzung irgend welcher Formel des Benzols abzuschneiden, bedient sich H. H. einer eigenthümlichen Schreibweise der von ihm untersuchten Verbindung, die Ref. nicht ansteht zu übersetzen in die von den meisten Chemikern adoptirte Schreibweise, d. i. Bezeichnung der chemischen Oerter im Benzol durch Zahlen, mit der, allerdings nicht unanfechtbar bewiesenen Annahme, dass die o-Beziehung durch 1.2, die m-Beziehung durch 1.3 und die p-Bez. durch 1.4 ausgedrückt werde, dass ferner 1.6 und 1.2 untereinander identische Beziehungen darstellen, ebenso wie 1.3 und 1.5. Bezüglich der **Hübner**'schen Schreib- und Benennungsweise sei auf die Abh. verwiesen. — Aus Salicylsäure entstehn beim Nitriren zwei Nitrosalicylsäuren, (α-) $C^6H^3\,\overset{1}{COOH}\,\overset{2}{OH}\,\overset{5}{NO^2}$ (Schmp. 228°) und (β-) $C^6H^3\,\overset{1}{COOH}\,\overset{2}{OH}\,\overset{3}{NO^2}$ (Schmp. 144°). Leitet man die Dämpfe, welche beim Erhitzen trockenen Bleinitrats entstehn so lang in eine Eisessiglösung von Salicylsäure so entsteht hauptsächlich die α-Säure. Die Trennung der beiden Säuren wird ausführlich beschrieben: 1) *α-Nitrosalicylsäure* (Schmp. 228°). Monokaliumsalz [1]), gelbrothe Nadeln. Monoammoniumsalz, derbe Nadeln. Magnesiumsalz + $4H^2O$, citronengelbe Krystallwarzen. Monobariumsalz + $6H^2O$ Nadeln. Bariumsalz + $2H^2O$, atlasglänzende, citronengelbe Blätter. Monostrontiumsalz + $5^1/_2$ H^2O, Nadeln. Monocalciumsalz + $6H^2O$ Nadeln. Monozinksalz + $5H^2O$, Nadeln. Monosilbersalz, Nadeln. Monoäthylester, Nadeln, Schmp. 92—93°. Diäthylätherester (nicht ganz rein dargestellt) gibt, mit Monoäthylester gemengt, mit alkoh. Ammoniak bei 140° α-Nitrosalicylamid, $C^6H^3\,CONH^2\,OH\,NO^2$, farblose Nadeln, Schmp. 225° (gibt ein Kaliumsalz + H^2O, rothe Nadeln; Bariumsalz + $4H^2O$, gelbe Nadeln; Calciumsalz + $4H^2O$ gelbe Blätter; Bleisalz + $4H^2O$) und α-Nitroamidobenzamid, woraus durch Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der α-Nitroamidobenzoësäure gewonnen wurde. Zur näheren Charakterisirung der α-Nitrosalicylsäure wurde dieselbe reducirt und die *α-Amidosalicylsäure*, $C^6H^3\,\overset{1}{COOH}\,\overset{2}{OH}\,\overset{5}{NH^2}$, dargestellt und untersucht. Verf. beschreibt deren

---

hier noch einmal zusammengestellt werden. Bez. der Literaturangaben sei auf die Abh. verwiesen.

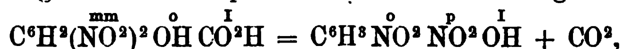
1) Diejenigen Salze in welchen nur das H der CO^2H-gruppe ersetzt ist, werden Monometallsalze, diejenigen in denen auch das H der OH-gruppe ersetzt ist, Metallsalze genannt. Die Anzahl der Krystallwassermolecüle bezieht sich stets auf 1 At. Metall (K. Ba. Ca. etc.).

Chlorhydrat (gibt mit Salpetersäure gekocht Chloranil) Sulfat, Acetderivat, Acetmonomagnesiumsalz, Acetmonobarium-, Calcium- und Zinksalz. — *α-Nitroamidobenzoësäure,* $C^6H^3\overset{1}{COOH}\,\overset{2}{NH^2}\,\overset{5}{NO^2}$ [1]), aus Diäthylätherester der α-Nitrosalicylsäure (siehe oben) zu erhalten, schmilzt bei 263°; Verf. beschreibt das Ba-, Ca-, NH^4-, K- und Pb-salz und deren Chlorhydrat. Wird die α-Nitroamidobenzoësäure nach Griess' Reaction entamidirt, so entsteht *m-Nitrobenzoësäure,* woraus zu weiterer Charakterisirung m-Amidobenzoësäure dargestellt wurde. Wird α-Nitrosalicylsäure mit Kalk destillirt, so entsteht p-Nitrophenol. Damit ist sicher die oben gegebene Constitutionsformel der α-Nitrosalicylsäure erwiesen. 2) *β-Nitrosalicylsäure,* $C^6H^3\overset{1}{COOH}\,\overset{2}{OH}\,\overset{3}{NO^2}$ (Schmp. 144° in wasserfreiem Zustande, 125°, mit einem Mol. H^2O krystallisirt). Es werden beschrieben Monokaliumsalz Nadeln; Mononatriumsalz Blättchen; Magnesiumsalz + $2H^2O$ gelbe Nadeln; Monobariumsalz goldgelbe Nadeln; Bariumsalz + 1½ H^2O blutrothe Nadeln; Monostrontiumsalz gelbrothe Krystalldrusen; Bleisalz gelber Niederschlag; Monosilbersalz farblose bis röthliche Nadeln; Monoquecksilbersalz farblose Nadeln; Quecksilbersalz rothe Nadeln; Monäthylester, Tafeln (gibt Salze, von denen beschrieben werden das Na- und Ag-salz) Diäthylätherester, flüssig. Der Monoäthylester gibt mit alkoh. NH^3 bei 100° das Amid, $C^6H^3CONH^2OHNO^2$, farblose Nadeln, Schmp. 145—146° (gibt ein Ba-, Ca- und basisches Bleisalz). Wird der Diäthylätherester mit alkoh. NH^3 erhitzt so entsteht *β-Nitroamidobenzoësäure,* $C^6H^3\overset{1}{COOH}\,\overset{2}{NH^2}\,\overset{3}{NO^2}$ [2]) (Schmp. 204°) deren Amid (Schmp. 109°), Ba-, Sr-, Ca-, K-, Na-, Cu-, basisches Pb- und Ag-salz, sowie Aethylester (Schmp. 104°) und Chlorhydrat beschrieben werden. Zur näheren Charakterisirung der β-Nitrosalicylsäure wurde dieselbe reducirt und in *β-Amidosalicylsäure,* $C^6H^3\overset{1}{COOH}\,\overset{2}{OH}\,\overset{3}{NH^2}$, verwandelt, deren Chlorhydrat in dunklen Nadeln krystallisirt und deren Benzoylderivat bei 189° schmilzt. Wird β-Nitrosalicylsäure mit Kalk destillirt so entsteht o-Nitrophenol, wird β-Nitroamidobenzoësäure nach Griess' Reaction entamidirt so entsteht m-Nitrobenzoësäure. — Beide Nitrosalicylsäuren geben beim Nitriren die gleiche *Dinitrosalicylsäure,* $C^6H^2\overset{1}{COOH}\,\overset{2}{OH}\,\overset{3}{NO^2}\,\overset{5}{NO^2}$, (Schmp. 172°). Diese Säure

1) Identisch mit Griess' ε-Nitroamidobenzoësäure Jahresber. f. r. Ch. 1878, 353.

2) Zu unterscheiden von Griess' β-Nitroamidobenzoësäure, Jahresber. f. r. Ch. 1878, 353.

wird genau beschrieben, ebenso ihr Di- und Monokalium-, Monoammonium-, Barium- ($+ 3H^2O$), Calcium- ($+ 2^1/_2 H^2O$) und Bleisalz $+ 3H^2O$, sowie der Monäthylester, Tafeln, Schmp. 99—100°. Bemerkenswerth ist, dass beim Nitriren von β-Nitrosalicylsäure neben Dinitrosalicylsäure viel β-*Dinitrophenol*, $C^6H^3\overset{1}{OH}\overset{2}{NO^2}\overset{6}{NO^2}$ (Schmp. 63—64°), erhalten wurde (welches also durch Ersatz von CO^2H durch NO^2 entstanden sein muss). Hübner veranschaulicht die Bildung dieses Dinitrophenols durch die Gleichung:

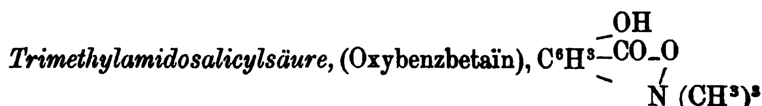


$$C^6H^2(\overset{mm}{NO^2})^2\overset{o}{OH}\overset{I}{CO^2H} = C^6H^3\overset{o}{NO^2}\overset{p}{NO^2}\overset{I}{OH} + CO^2,$$

wonach also dieses Dinitrophenol $C^6H^3\overset{4}{NO^2}\overset{2}{NO^2}\overset{1}{OH}$ sein soll, während dieses doch nach Petersen[1]), W. Körner[2]) und H. Salkowski[3]) die oben angegebene Formel hat. Nach Hübner's Anschauung wäre die Entstehung von α-Dinitrophenol zu erwarten, dessen Schmp. übrigens bekanntlich bei 114° liegt. Einer späteren Mittheilung von H. Hübner, S. M. Babcock und H. Schaumann[4]) ist zu entnehmen, dass die oben erwähnte Dinitrosalicylsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in *α-Dinitrophenol* (Schmp. 114°) übergeht, welches zunächst in *Dinitroanilin* (Schmp. 182°) und weiter in *Dinitrobenzol* (Schmp. 89—90°) überführt wurde, dass ferner die Dinitrosalicylsäure durch Reduction in *Nitroamidosalicylsäure*, $C^6H^2\overset{1}{COOH}\overset{2}{OH}\overset{3}{NH^2}\overset{5}{NO^2}$, Schmp. 220° verwandelt wurde, welche bei Elimination der NH^2-gruppe α-Nitrosalicylsäure (Schmp. 228°) lieferte, und dass die oben gegebene Interpretation der Bildung von β-Dinitrophenol seitens Hübner unrichtig ist, sondern dass das β-Dinitrophenol nicht aus bereits gebildeter Dinitrosalicylsäure entsteht. Im Anschluss hieran ist anzuführen, das H. Hübner und Fr. Mügge[5]) die α-Nitrosalicylsäure in *Jodsalicylsäure*, Schmp. 196° (siehe auch Goldberg pag. 387) verwandelt haben, deren Na-, Mg-, Ca-, Ba-, Pb- und Ag-salz beschrieben werden, dass diese Jodsalicylsäure beim Nitriren eine *Nitrojodsalicylsäure*, $C^6H^2\overset{1}{COOH}\overset{2}{OH}\overset{5}{J}\overset{3(?)}{NO^2}$, Schmp. 204°, gibt, dass ferner auch β-Nitrosalicylsäure in Jodsalicylsäure überführt wurde. Einer Mittheilung von H. Schiff und F. Masino[6]), welche im Wesentlichen die Geschichte der Nitrosalicylsäure aus Salicin und aus Indigo behandelt, ist zu entnehmen, dass Piria's *Anilotin-*

1) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 408.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 480.
3) Berl. Ber. **7**, 374.
4) Berl. Ber. **12**, 1345.
5) Berl. Ber. **12**, 1347.
6) Ann. Ch. **198**, 256; Gaz. ch. it **9**, 318.

säure identisch mit β-Nitrosalicylsäure und eine einheitliche chemische Verbindung ist, während H. Hübner in seiner eben citirten Abhandlung die Identität der Anilotinsäure mit α-Nitrosalicylsäure anzunehmen scheint.


Trimethylamidosalicylsäure, (Oxybenzbetaïn), $C^6H^3\begin{cases}OH \\ CO\text{-}O \\ N(CH^3)^3\end{cases}$

hat P. Griess [1]) in ganz ähnlicher Weise aus Amidosalicylsäure (aus Nitrosalicylsäure Schmp. 228°) dargestellt, wie seiner Zeit das Betaïn aus Glycocoll [2]). Das *Oxybenzbetaïn* ist leicht löslich in kaltem und sehr leicht löslich in heissem Wasser, aus welchem es in zolllangen, weissen, glänzenden Nadeln mit 3 H^2O krystallisirt; in Alkohol ziemlich leicht, in Aether gar nicht löslich; seine Lösungen werden durch Eisenchlorid stark rothviolett gefärbt, schmeckt bitter; verbindet sich mit Mineralsäuren zu gut krystallisirenden Salzen. Jodhydrat, $C^{10}H^{13}NO^3$ HJ + $3H^2O$, kurze, dicke Prismen, oder lange Nadeln, auch in kaltem Wasser löslich. Chlorhydrat, $C^{10}H^{13}NO^3$ HCl, spiessige, häufig warzenförmig gruppirte Blättchen. Chloroplatinat, $[C^{10}H^{13}NO^3 HCl]^2PtCl^4 + 4H^2O$, kleine, gelbe, in heissem Wasser ziemlich lösliche Prismen. Perjodid braunrothe, Perbromid hellgelbe Nädelchen. Die freie Base löst sich in Barytwasser, durch Kohlensäure wird aber aller Baryt gefällt. Erhitzt man die freie Base zum Schmelzen so geht sie in den *Methylester der Dimethylamidosalicylsäure,* rhombische, schwach gelblich gefärbte Prismen, über, die durch kochende Salzsäure verseift und in *Dimethylamidosalicylsäure,* kleine, weisse Nadeln, in Wasser schwer löslich, überführt wird.

H. Ost [3]) zeigt, das zuweilen sehr kleine Mengen **p-Oxybenzoësäure** *neben Salicylsäure* entstehen können, bei Einwirkung von Kohlensäure auf kalifreies Phenolnatron. Auch Spuren von *α-Phenoldicarbonsäure* bilden sich bei längerer Einwirkung der Kohlensäure schon bei 160°.

Nitrooxybenzoësäure (siehe bei Protocatechusäure pag. 396).

Oxytoluylsäuren und **Oxyphtalsäuren.** C. Schall [4]) hat mittelst der Chlorkohlenstoffreaction aus den drei Kresolen die fünf Oxytoluylsäuren dargestellt, welche Tiemann und Schotten [5]) indirect mittelst der Chloroformreaction bereits gewonnen hatten.

---

1) Berl. Ber. **12,** 2307.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 194.
3) J. pr. Ch. [2] **20,** 208.
4) Berl. Ber. **12,** 816.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 355.

Die Chlorkohlenstoffreaction eignet sich jedoch gut nur zur Darstellung der Homo-p-oxybenzoësäuren, während sie für die Homosalicylsäuren nur Bildungsweisen darstellt. C. Sch. hat diese Säuren in die Dimethylätherester verwandelt, diese verseift, die so erhaltenen Methoxytoluylsäuren mit Kaliumpermanganat oxydirt und dann die Methoxyphtalsäuren durch Erhitzen mit Salzsäure entmethylirt. In dem Folgenden sind die Resultate der Arbeit C. Sch.'s übersichtlich zusammengestellt:

o-Homosalicylsäure



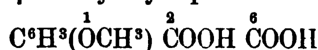
$C^6H^3\,\overset{1}{OH}\,\overset{2}{CH^3}\,\overset{6}{COOH}$

Schmp. 164°
aus o-Kresol.

Methyl-o-homosalicylsäuremethylester; Oel.

Methyl-o-homosalicylsäure
Schmp. 81°.

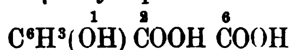
β-Methyloxyisophtalsäure



$C^6H^3(\overset{1}{O}CH^3)\,\overset{2}{COOH}\,\overset{6}{COOH}$

Schmp. 216—218°.

β-Oxyisophtalsäure



$C^6H^3(\overset{1}{OH})\,\overset{2}{COOH}\,\overset{6}{COOH}$

Schmp. 242°.

m-Homo-p-oxybenzoësäure



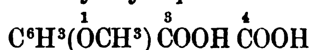
$C^6H^3\,\overset{1}{OH}\,\overset{3}{CH^3}\,\overset{4}{COOH}$

Schmp. 178°
aus m-Kresol.

Methyl-m-homo-p-oxybenzoësäuremethylester; Oel.

m-Homoanissäure
Schmp. 176°.

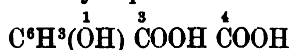
Methyloxy-o-phtalsäure



$C^6H^3(\overset{1}{O}CH^3)\,\overset{3}{COOH}\,\overset{4}{COOH}$

Schmp. 138—144° (Anhydrid, Schmp. 93°).

Oxy-o-phtalsäure



$C^6H^3(\overset{1}{OH})\,\overset{3}{COOH}\,\overset{4}{COOH}$

Schmp. 181° (Anhydrid, Schmp. 163°.

---

m-Homosalicylsäure



$C^6H^3\,\overset{3}{OH}\,\overset{1}{CH^3}\,\overset{4}{COOH}$

Schmp. 173°
aus m-Kresol.

Methyl-m-homosalicylsäuremethylester; Oel.

Methyl-m-homosalicylsäure
Schmp. 103°.

o-Homo-m-oxybenzoësäure



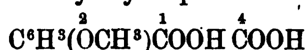
$C^6H^3\,\overset{2}{OH}\,\overset{1}{CH^3}\,\overset{4}{COOH}$

Schmp. 203—204°
aus m-Toluylsäure und Thiocymol [1]).

Methyl-o-homo-m-oxybenzoësäure Schmp. 156°.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 358.

Methyloxyterephtalsäure



$C^6H^3(\overset{2}{O}CH^3)\overset{1}{C}OOH\ \overset{4}{C}OOH$

Schmp. 277—279°.

Oxterephtalsäure

Schmp. über 300° (Methylester, Schmp. 94°; Dinitroprod. Schmp. 178°)

---

p-Homosalicylsäure



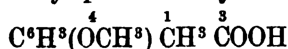
$C^6H^3\ \overset{4}{O}H\ \overset{1}{C}H^3\ \overset{3}{C}OOH$

Schmp. 151°

aus p-Kresol

Methyl-p-homosalicylsäure-methylester; Oel.

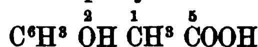
Methyl-p-homosalicylsäure



$C^6H^3(\overset{4}{O}CH^3)\ \overset{1}{C}H^3\ \overset{3}{C}OOH$

Schmp. 67°.

o-Homo-p-oxybenzoësäure



$C^6H^3\ \overset{2}{O}H\ \overset{1}{C}H^3\ \overset{5}{C}OOH$

Schmp. 172—173°

aus o-Kresol.

Methyl-o-homo-p-oxybenzoësäuremethylester, Schmp. 67°.

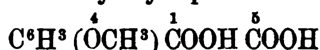
Methyl-o-homo-p-oxybenzoësäure



$C^6H^3(\overset{2}{O}CH^3)\ \overset{1}{C}H^3\ \overset{5}{C}OOH$

Schmp. 192—193°.

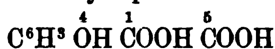
α-Methyloxyisophtalsäure



$C^6H^3\ (\overset{4}{O}CH^3)\ \overset{1}{C}OOH\ \overset{5}{C}OOH$

Schmp. 261° [1]).

α-Oxyisophtalsäure



$C^6H^3\ \overset{4}{O}H\ \overset{1}{C}OOH\ \overset{5}{C}OOH$

Schmp. über 300°.

Die Reactionen der Methyloxyphthalsäuren und Methyloxytoluolsäuren werden ausführlich beschrieben.

F. Tiemann [2]) stellte eine Tabelle zusammen, aus welcher die wechselseitigen Beziehungen der bis jetzt bekannten *Xylenole, Homooxybenzylalkohole, Oxytoluylaldehyde, Oxytoluylsäuren, Alkoholoxybenzoësäuren, Aldehydooxybenzoësäuren* und *Oxyphtalsäuren* hervortreten sollen. Der Tabelle ist eine vollständige Literaturzusammenstellung betr. dieser Verbindungen beigefügt.

Oxytoluylsäuren vrgl. pag. 373 und 375 bei Sulfamintoluylsäuren und **Oxymesitylensäure** pag. 378 bei Sulfaminmesitylensäure.

Aus **m-Oxybenzoësäure** haben F. Tiemann und L. Landshoff [3]) mittelst der Chloroformreaction eine *o-Aldehydo-m-oxyben-*

---

1) Jacobsen, Jahresber. f. r. Ch. 1878, 327.

2) Berl. Ber. **12**, 1338.

3) Berl. Ber. **12**, 1334.

zoësäure, $C^6H^3 \overset{3}{O}H (\overset{4}{C}OH) (\overset{1}{C}OOH)$, Schmp. 234°, und eine *p-Aldehydo-m-oxybenzoësäure* erhalten. Letztere ist noch nicht rein erhalten worden. Erstere gibt bei Oxydation durch Kaliumpermanganat, feuchtes Silberoxyd oder schmelzendes Kali *Oxyterephtalsäure,* letztere scheint Oxy-o-phtalsäure zu geben.

p-Oxyphenylessigsäure, $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2_COOH\end{cases}$, entsteht nach E. und H. Salkowski [1]) bei der Wollefäulniss, nach H. Salkowski [2]) bei der Fäulniss des Serumalbumins und aus p-Amidophenylessigsäure bei Einwirkung von KNO^2, in schwefelsaurer Lösung (hierbei neben Nitroverbindungen, von denen durch Amidiren etc. zu trennen). Die Säure ist in warmem Wasser sehr leicht, in kaltem schon ziemlich leicht löslich, weniger leicht in salzsäurehaltigem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, krystallisirt aus Wasser in prismatischen, meist flachen, äusserst spröden Nadeln, schmilzt bei 148° und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen zum Theil unzersetzt; wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine wenig intensive Färbung, zuerst grauviolett, dann schmutzig graugrün. NH^4-salz lange Nadeln. Ag-salz mikroskopische Nadeln. Bleiacetat gibt in conc. Lösung des NH^4-salzes Niederschlag, der sich im Ueberschuss von Bleiacetat wieder löst, aber allmählig aus dieser Lösung wieder abscheidet, in Form von trüben, etwas gelblichgrauen, harten Krystallkörnern, $(C^8H^7O^3)^2Pb$, oder $(C^8H^7O^3)^2Pb + 2H^2O$. Ca-salz, $(C^8H^7O^3)^2Ca + 4H^2O$, tafelförmige Krystalle. Aethylester flüssig. Jodäthyl und Kali verwandelt in Aethyloxyphenylessigsäure, $C^6H^4\begin{cases}OC^2H^5\\CH^2_COOH\end{cases}$, Blättchen, Schmp. 88° (noch nicht analysirt). Wird die Säure mit Kalk und Natronkalk destillirt, so entsteht p-Kresol.

Die von A. Reuter [3]) zuerst aus Pseudocumol erhaltene **Oxyxylylsäure** hat nach O. Jacobsen [4]) die Formel $C^6H^2 \overset{1}{O}H \overset{3}{C}H^3 \overset{4}{C}H^3 \overset{6}{C}OOH$. Sie gibt nicht bei Abspaltung von CO^2 flüssiges Xylenol, sondern ganz leicht, wenn man sie mit rauchender Salzsäure auf 220—225° erhitzt, festes o-Xylenol, $C^6H^3 \overset{1}{O}H \overset{3}{C}H^3 \overset{4}{C}H^3$, Schmp. 61°, Sdp. 222 bis 225° [5]). O. J. beschreibt die Säure, die er als **Oxy-p-xylylsäure** bezeichnet, genauer. Schmp. 199°; langsam flüchtig mit Wasser-

1) Berl. Ber. **12**, 650.
2) Berl. Ber. **12**, 1438.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 331.
4) Berl. Ber. **12**, 434.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 329.

dämpfen; sublimirbar; gibt mit Eisenchlorid blauviolette Färbung. Es werden erwähnt die Reactionen des Na-salzes mit vielen andern Salzen. Beim fortgesetzten Schmelzen mit KOH entsteht anscheinend ein Gemenge von *Oxydicarbonsäuren.* Diese Oxy-p-xylylsäure ist identisch mit der von O. J. früher als *Oxytoluylsäure* [1], $C^6H^3 \overset{1}{OH} \overset{4}{CH^3} \overset{5}{COOH}$, Schmp. 198°, beschriebenen und angeblich aus o-Xylenol erhaltenen Säure. Ihre Entstehung verdankt sie einem Gehalt des als Ausgangspunkt dienenden o-Xylols an Pseudocumol.

Hydro-p-cumarsäure fand E. Baumann [2]) als Zersetzungsprodukt des Tyrosins bei der Fäulniss. Im Anschluss hieran gibt E. B. ein Schema für die Spaltung des Tyrosins (auf welches verwiesen sei), durch welches die Entstehung von Hydro-p-cumarsäure, p-Oxyphenylessigsäure, p-Kresol und Phenol beim Faulen des Tyrosins erläutert werden soll.

Thymooxycuminsäure; L. Barth [3]).

Protocatechusäure. Den früheren Angaben von Max Gruber [4]) über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Protocatechusäure [5]) ist zuzufügen, dass die dort beschriebene Carboxylweinsäure sich als Carboxytartronsäure (siehe auch pag. 221) herausstellte und dass neben dieser Säure entstehen: Oxalsäure, Pikrinsäure, α-Dinitrophenol, Nitrooxybenzoësäure und Dinitrodioxychinon. Im Ganzen bilden diese Substanzen aber nur etwa 36 % der zersetzten Protocatechusäure; der ganze Rest derselben wird zu CO^2 und H^2O verbrannt. Dem α-Dinitrophenol (Schmp. 114°) gibt M. G. die Formel $C^6H^3 \overset{(1)}{OH} \overset{(2)}{NO^2} \overset{(4)}{NO^2}$. Die *Nitrooxybenzoësäure* schmilzt bei 178° und bildet weisse, wollige Nadeln. M. G. hält sie für m-Nitro-p-oxybenzoësäure. Das *Dinitrodioxychinon*, $C^6H^2N^2O^8$, ist ungemein zersetzlich und stellt leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether lösliche, grünlichgelbe, lange Nadeln dar. Es bildet grünlichgelbe, messingglänzende, durchsichtige, gelbe, mikroskopische Tafeln, welche beim Erhitzen verpuffen und nach der Formel $C^6N^2O^8Na^2 + 2H^2O$ zusammengesetzt sind.

Ueber eine neue **Dioxybenzoësäure** siehe bei *Umbelliferon.*

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 329; 358; vergl. auch Tiemann und Schotten, Jahresber. f. r. Ch. 1878, 357.
2) Berl. Ber. **12**, 1452.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 360; ausführliche Mittheilung: Wien. Ber. **78**, II. 647.
4) Berl. Ber. **12**, 514; Wien. Anz. 1879, 7.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 364.

L. Barth [1]). *Constitution der Dioxybenzoësäure.*

Auf Abhandlungen von H. Schiff [2]), über **Digallussäure** und P. Freda [3]), über die angebliche Digallussäure kann nur verwiesen werden. Beide Autoren bestehen auf ihren älteren, einander widersprechenden Angaben.

Ueber **Chinasäure** berichtet O. Hesse [4]). Die Säure krystallisirt wasserfrei. Acetanhydrid erzeugt ein bei 124° schmelzendes Tetracetylderivat, $C^7H^6(C^2H^3O)^4O^6$ [5]). Brom und Wasser zersetzen unter Bildung von *Protocatechusäure*, nebenbei entsteht noch eine bromhaltige Säure. Conc. Salzsäure zersetzt bei 140—150°; es entstehen *Hydrochinon* und *p-Oxybenzoësäure.* Schmelzendes Natron erzeugt, ebenso wie KOH, Protocatechusäure.

KETONSÄUREN.

L. Claisen [6]) beschreibt die **Phenylglyoxylsäure** [7]) oder *Benzoylameisensäure*, $C^6H^5_CO_COOH$, genauer. Sie scheidet sich aus ihren Salzen als Oel ab und bildet gut krystallisirende Salze [8]). K-salz, $C^8H^5O^3K+H^2O$, Blättchen oder Prismen. Na-salz, Prismen. NH^4-salz, Blätter. Ca-salz, $(C^8H^5O^3)^2Ca+H^2O$, flache Prismen. Sr-salz $+H^2O$, flache Prismen oder Blättchen. Ba-salz, Prismen. Ag-salz, sechsseitige Täfelchen oder flache Prismen. Cu-salz, tafelförmige, grüne Krystalle. Zn-salz $+ 2H^2O$, Prismen. Pb-salz, seideglänzende Warzen. Andere Salze sind in Wasser leicht löslich. Methylester, Sdp. 246—248°; Aethylester, Sdp. 256—257°. Normal Propylester, Sdp. 174° bei 60 Mm. Isobutylester, Sdp. 170—174° bei 38 Mm. Amylester, Sdp. 179—182° bei 40 Mm. Alle Ester sind flüssig und vereinigen sich mit Natriumbisulfit zu krystallinischen Verbindungen. Salzsäure scheidet die Ester wieder ab. Erwärmt man den Aethylester mit PCl^5, so erhält man den *Phenyldichloressigester.* $C^6H^5_CCl^2_COOC^2H^5$, als bei 263—266° siedende Flüssigkeit. Die daraus leicht abzuscheidende *Phenyldichloressigsäure*, $C^6H^5_CCl^2_COOH$, bildet aus Aether abgeschieden ein Oel, das bald zu kleinen Täfelchen oder Würfeln erstarrt; in Wasser, Aether und Alkohol ausserordentlich löslich, zerfliesslich, beginnt bei 50° zu erweichen,

1) Wien. Ber. **77**, II. 769; vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 366.
2) Gaz. ch. it. **9**, 1; Berl. Ber. **12**, 33.
3) Gaz. ch. it **9**, 327; Berl. Ber. **12**, 1576.
4) Ann. Ch **200**, 232.
5) Vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 416; 1878, 390.
6) Berl. Ber. **12**, 626, 1505.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 413.
8) Vielleicht ist das sich abscheidende Oel ein Hydrat der Säure.

ist bei 55° vollständig geschmolzen. Kaliumsalz bildet prismatische, oft büschelförmig vereinigte Krystalle. — Wässrige Lösung der Benzoylameisensäure kann gekocht werden ohne Zersetzung zu erleiden, conc. Schwefelsäure zersetzt die Säure in CO^2 und Benzoësäure, ebenso conc. Salzsäure bei 150°. Oxydationsmitteln gegenüber ist die Säure ziemlich beständig. Verd. Salpetersäure oder Kaliumpermanganat oxydiren zu Benzoësäure, jedoch nur langsam. Brom wirkt auf das Silbersalz; es entstehen AgBr, CO^2 und Benzoylbromid. Trockene Destillation des Silbersalzes erzeugt noch nicht näher erkannte Produkte, jedoch kein *Benzil* [1]). Fügt man zu einer Lösung von Benzoylameisensäure in Benzol conc. Schwefelsäure, so wird die Flüssigkeit bald tiefroth, später intensiv blau. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine intensiv carmoisinrothe, benzolische Schicht ab. Aehnlich verhalten sich die Aether und Amide der Benzoylameisensäure, sowie das Benzoylcyanid. *m-Nitrobenzoylameisensäure* liefert eine prachtvoll carminrothe und *o-Nitrobenzoylcyanid* eine blaugrüne Färbung. Diese Farbenreactionen stehen im Zusammenhang mit den entsprechenden Reactionen des *Isatins* (siehe dieses) und *Phenanthrenchinons* [2]). Eine nähere Untersuchung der bei der Zersetzung des Benzoylcyanids entstehenden, als α-, β- und γ-Amid [3]) bezeichneten Körper hat L. Claisen [4]) aufgenommen. Das α-Amid, Schmp. 90—91°, erhält die Formel $C^8H^7O^2N$ oder $C^6H^5_CO_CONH^2$; das β-Amid, Schmp. 64—65°, die Formel $C^8H^7O^2N+H^2O$; es geht über Schwefelsäure liegend in α-Amid über. Das γ-Amid, Schmp. 134—135°, ist $C^8H^7O^2N$, geht beim Kochen mit H^2O, unter Lösung und Wiederausscheidung, in α-Amid über. Löst man es in Alkali und setzt Salzsäure zu, so fällt β-Amid aus. Alle drei Amide liefern dieselbe Benzoylameisensäure. Eine Säure von den Eigenschaften, wie sie Hübner und Buchka angeben, konnte nie erhalten werden. L. Cl. hält die Angabe von H. und B. für irrthümlich. Die Säure von Hunnius aus Acetophenondibromid [5]) (Dibromacetylbenzol) und Na^2CO^3 wird für *Mandelsäure* erklärt.

Isatin haben L. Claisen und J. Shadwell [6]), von der o-Nitrobenzoësäure ausgehend, synthetisch dargestellt. o-Nitrobenzoësäure wurde mit PCl^5 gemischt und, nachdem die schon in der Kälte eintretende lebhafte Reaction vorüber ist, das gebildete $POCl^3$ im Va-

1) Vergl. Zincke, Berl. Ber. **10**, 1489.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 363.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 415.
4) Berl. Ber. **12**, 632.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 366.
6) Berl. Ber. **12**, 350.

cuum abdestillirt. Das *o-Nitrobenzoylchlorid* hinterbleibt als schwach gelb gefärbte, beim stärkeren Abkühlen krystallinisch erstarrende, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit (m-Nitrobenzoylchlorid, analog dargestellt, schmilzt bei 29° (Richardson) und siedet im luftverdünnten Raum ohne jede Zersetzung). Das Säurechlorid wurde nun mit Cyansilber auf 100° erhitzt und die Reactionsmasse mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das *o-Nitrobenzoylcyanid* [1]) fast rein. Nach Umkrystallisiren aus Petroläther bildet es schöne, weisse, stark glänzende Prismen, Schmp. 54°. Rauchende Salpetersäure führt dieses in der Kälte in, aus siedendem Wasser in schönen weissen Prismen krystallisirendes *o-Nitrobenzoylformamid*, $C^6H^4(NO^2)CO_CONH^2$, Schmp. 159°, über. Letzteres wird durch kochende, nicht allzu concentrirte Alkalilauge in o-nitrobenzoylameisensaures Alkali verwandelt, welches in alkalischer Lösung bei Behandlung mit Eisenvitriol in isatinsaures Alkali übergeht. Hieraus kann *Isatin* mit allen seinen Eigenschaften gewonnen werden. Da alle hier in Anwendung kommenden Reactionen glatt verlaufen, so betrachten Verff. diese Bildung des Isatins als einen Beweis der Formel $C^6H^4\left\langle{NH \atop CO}\right\rangle CO$ für das Isatin. Die Ausbeute an Isatin ist gut. Die *o-Nitrobenzoylameisensäure* krystallisirt aus Wasser in langen, haarfeinen, stark glänzenden Prismen mit Krystallwasser; Schmp. 46—47°, wasserfrei 122—123°.

m-Amidobenzoylameisensäure (*m-Isatinsäure*) haben L. Claisen und C. M. Thompson [2]) von m-Nitrobenzoësäure ausgehend dargestellt. Diese Säure wurde durch PCl^5 in *m-Nitrobenzoylchlorid* (Schmp. 33—34°, Sdp. 183—184° bei 50—55 Mm., unter gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destillirbar) verwandelt, dieses darauf mit AgCy erwärmt und in *m-Nitrobenzoylcyanid* (flüssig, Sdp. 231—231,5° bei 142—147 Mm.) überführt; hieraus wurde bei Berührung mit Salzsäure das *m-Nitrobenzoylformamid* (weisse Prismen, Schmp. 151—152°) und daraus mit verdünnter, erwärmter Alkalilauge die *m-Nitrobenzoylameisensäure* erhalten (der Benzoylameisensäure gleichend, Schmp. 77—78°, gibt mit Benzol und conc. Schwefelsäure eine anfänglich carmoisin-, später violettrothe Färbung; bildet gut charakterisirte Salze. Aethylester entsteht neben viel Amid beim Sättigen einer stark abgekühlten Lösung des Cya-

1) Farbreaction mit Benzol und H^2SO^4 siehe pag. 398 bei Benzoylameisensäure.
2) Berl. Ber. **12**, 1942.

nids in Alkohol; es bildet eine dickölige Flüssigkeit). Diese Säure wurde durch Eisenvitriol und Alkalilauge reducirt; aus der alkalischen Lösung konnte dann durch Salzsäure (nicht durch Essigsäure) die *m-Amidobenzoylameisensäure* krystallinisch gefällt werden. Sie bildet farblose, stark glänzende Prismen oder Nadeln, welche bei 160° gelblich werden, bei 270—280° zum grössten Theil schmelzen, aber bei 300° noch nicht ganz geschmolzen sind. Verf. beschreibt Ag- und Ba-salz, sowie das Chlorhyrat. Auch die Amidosäure zeigt die Farbenreaction mit Benzol und Schwefelsäure.

INDIGOGRUPPE.

Auf eine Abhandlung von E. Schunck [1]) über den **Indigo** kann nur verwiesen werden. Sie behandelt im Wesentlichen das Vorkommen dieses Farbstoffs in verschiedenen Pflanzen. Hervorgehoben soll nur werden die Beziehung, welche Schunck zwischen dem *Indican* und dem *Tyrosin* in folgender hypothetischer Gleichung darstellt:



$$\underset{\text{Indican}}{C^{26}H^{33}NO^{18}} + 3H^2O = \underset{\text{Tyrosin}}{C^9H^{11}NO^3} + \underset{\text{Indiglucin}}{2C^6H^{10}O^6} + 2C^2H^4O^2 + CO^2$$

Ord [2]) berichtet über einen aus *Indigo* bestehenden *Nierenstein*.

Ueber die *Moleculargrösse des Indigo's*. E. v. Sommaruga [3]).

Erhitzt man nach E. Girard [4]) Indigo mit einer conc. Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium und Natronlauge auf 175—180°, so entsteht neben Indigotin ein rother amorpher Körper $C^{32}H^{22}N^4O^4$, welcher beim Erhitzen für sich oder mit Zinkstaub **Indolin** [5]) liefern soll. Dieses letztere soll sich direct bilden, wenn man Indigotin mit hydroschwefligsaurem Natrium und einem Ueberschuss von NaOH auf 180° erhitzt. Die Verbindung $C^{32}H^{22}N^4O^4$ sei in kochender Alkalilauge löslich; dabei wird eine schliesslich gelbe Lösung erhalten, welche mit Säure einen gelben, flockigen Niederschlag gibt, der nach der Formel $C^{32}H^{24}N^4O^5$ zusammengesetzt sein soll.

A. Baeyer [6]) hat seine Untersuchungen über die Derivate des Indigblau's fortgesetzt. *Isatinchlorid*, C^8H^4ClNO. 5 Gr. Isatin werden mit 6—7 Gr. Fünffachchlorphosphor und 8—10 Gr. trocknem Benzol in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der sehr lebhaften Salz-

1) Monit. scient. [3] **9**, 442.
2) Pharm. Z. Russl. **18**, 587.
3) Vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 376; ausführl. Mitth: Wien. Ber. **78**, II. 312; Ann. Ch. **195**, **302**.
4) Compt. rend. **89**, 104.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1877 461.
6) Berl. Ber. **12**, 456; 1309.

säureentwicklung ist alles Isatin gelöst und eine dunkelbraune Flüssigkeit entstanden, welche beim Erkalten zu einem Brei von braunen Nädelchen erstarrt. Dieselben werden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, sofort mehrmals mit Ligroin ausgewaschen und im Vacuum über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu die von der Theorie verlangte, 4 Gr. anstatt 5,5 Gr. Das Isatinchlorid ist mit blauer Farbe leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und heissem Benzol, schwer löslich in kaltem Benzol und in Ligroin. Es verschmiert sich zum grössten Theil beim Versuch es umzukrystallisiren, zersetzt sich vollständig beim Stehen an feuchter Luft und beim Erwärmen auf 100°, schmilzt unter Zersetzung gegen 180°. *Indigblau aus Isatinchlorid.* Zur Darstellung von Indigblau aus dem Isatinchlorid eignen sich folgende zwei Methoden am besten. Isatinchlorid wird in Eisessig, der mit etwas Zinkstaub versetzt ist, unter Umschütteln eingetragen. Die anfangs von unzersetztem Chlorid braun gefärbte Flüssigkeit wird schnell farblos, man filtrirt nun und lässt sie 24 Stunden an der Luft stehen. Die Farbe der Flüssigkeit geht dabei schnell durch Grün in Violett über, während sich schöne Krystalle von Indigblau absetzen, die von der Indigpurpurin enthaltenden Mutterlauge getrennt werden. Die zweite Methode, welche noch bessere Ausbeute zu liefern scheint, besteht darin, dass das Isatinchlorid mit einer Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig übergossen wird. Unter starker Jodausscheidung geht das Chlorid in Indigblau über, welches in gewöhnlicher Weise zu reinigen ist. *Indigpurpurin*, C^8H^5NO. Mit Zinkstaub erhält man aus Isatinchlorid etwa 50 % an blauem Farbstoff, welcher das Blau und das Purpurin in sehr wechselnden Mengen enthält, und zwar überwiegt das Purpurin in der Regel. Das Purpurin wird aus der essigsauren Lösung durch Wasser und kohlensaures Natron ausgefällt, es ist leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Beim Verdünnen einer alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet es sich in krystallinischen Flocken aus, aus Chloroform krystallisirt es in verzweigten Nadeln. Das Absorptionsspectrum seiner Lösungen ist charakteristisch und dabei total verschieden von dem des Indigblau's. Das Indigpurpurin ist isomer mit Indigblau und identisch mit dem von Baeyer und Emmerling[1]) aus Isatin durch Behandlung mit Acetylchlorür, Dreifachchlorphosphor und Phosphor erhaltenen. Die Substanz verhält sich im Allgemeinen wie Indigblau, sublimirt

1) Berl. Ber. 3, 514.

ebenso und gibt z. B. auch eine Küpe, ist indessen den Oxydationsmitteln gegenüber weit beständiger. *Chloroxindolchlorid*, $C^8H^5Cl^2N$. Fünffachchlorphosphor wirkt auf Oxindol ebenso energisch ein wie auf Isatin, das Product der Reaction ist aber schwerer zu isoliren, da leicht Verharzung eintritt. Man verfährt am besten folgendermassen; Oxindol in Mengen von 2 Gr. wird mit dem 3—4fachen Gewicht Fünffachchlorphosphor und wenig Phosphoroxychlorid einige Minuten auf 50—60° erwärmt. Man löst darauf die flüssige Masse in Aether und giesst die bräunliche Lösung in einen Kolben, in welchem sich mit Wasser angerührte Schlemmkreide befindet. Nach dem Verdampfen des Aethers destillirt man im Dampfstrom, wobei Oeltropfen übergehen, welche schon im Kühler erstarren. Das so erhaltene Chloroxindolchlorid besitzt einen zugleich an Indol und an Fäces erinnernden und dabei etwas stechenden Geruch, der besonders beim Kochen mit Wasser hervortritt. Unter Wasser schmilzt es beim Kochen, trocken erhitzt erst bei 103—104° und erstarrt dann zu einer krystallinischen Masse. Aus heissem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, scheidet es sich in glänzenden, farblosen Blättchen aus, genau ebenso wie Indol. In Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Ligroin ist es sehr leicht löslich. Sehr bemerkenswerth ist die grosse Beständigkeit des Chloroxindolchlorids. Von Kalilauge wird es zwar gelöst, durch Säuren aber unverändert wieder ausgefällt, während Isatinchlorid schon durch Wasser zersetzt wird. Ebenso wirkt Natriumamalgam weder in wässriger, noch in alkoholischer oder essigsaurer Lösung darauf ein, kurz es finden sich die Chloratome in diesem Körper ähnlich fest gebunden vor wie im Chlorbenzol. Die Substanz hat ferner keinen basischen Charakter und verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Conc. Schwefelsäure zersetzt dieselbe sofort unter HCl-entwicklung und Bildung eines im Wasser unlöslichen, amorphen, grünen Körpers von offenbar sehr complicirter Natur. Dem Chloroxindolchlorid gibt A. B. die Formel $C^6H^4\langle{}^{CHCl}_{N}\rangle CCl$. *Indol* wird *aus Chloroxindolchlorid* leicht durch Erhitzen mit Zinkstaub oder Kalihydrat und Eisenfeile gewonnen. Trägt man Natriumstücke in eine kochende alkoholische Lösung aus Chloroxindolchlorid ein, so entsteht Indol. Jodwasserstoff erzeugt aus Chloroxindolchlorid einen amorphen, als *Retinindol* bezeichneten Körper. Derselbe hat die Formel $(C^8H^8NO)_n$ oder $(C^8H^9NO)_n$. Er besitzt schwach basische Eigenschaften, ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Natronlauge unlöslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. In Eisessig gelöst und mit KNO^2 versetzt gibt

er eine rothe Lösung, aus der Wasser rothe Flocken fällt. Mit Eisessig ertheilt er einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn eine rothe Färbung. *Hydroisatin.* Die gelbrothe Lösung von Isatin in Eisessig wird schon in der Kälte durch Zinkstaub schnell entfärbt. Die ursprüngliche Farbe tritt aber beim Stehen der filtrirten Lösung an der Luft, schneller beim Kochen wieder ein. Ein gleiches Verhalten zeigt eine alkoholische, mit Eisessig oder wenig Salzsäure versetzte Lösung. Ebenso wird auch die hellgelbe Lösung des Acetylisatins in Eisessig durch Zinkstaub entfärbt, Wasser fällt daraus eine weisse Substanz, die an der Luft schnell in Acetylisatin zurückverwandelt wird. Kocht man andrerseits eine mit wenig Salzsäure versetzte, wässrige Lösung von Isatin mit Zinkstaub, so tritt nach kurzer Zeit eine dauernde Entfärbung ein und Aether extrahirt daraus Dioxindol in reinem Zustande. Da die Ausbeute nahezu quantitativ ist, eignet sich diese Methode zur Darstellung des Dioxindols, nur ist dabei zu beachten, dass alles Isatin gelöst sein muss, weil sich sonst Isatyd bildet. Zur Darstellung des letzteren empfiehlt es sich, Isatin mit wenig Eisessig unter Zusatz von Zinkstaub einige Zeit zu kochen, bis die Farbe des Isatins verschwunden ist. Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, dass das Dioxindol nicht, wie man bisher geglaubt hat, das erste Reductionsproduct des Isatins ist, sondern dass diese Stelle dem Hydroisatin zukommt. Ob die Bildung des Dioxindols indessen durch die des Hydroisatins hindurchgeht, ist zweifelhaft, weil die mit Zinkstaub versetzte und entfärbte Lösung beim Kochen sich wieder vorübergehend gelb färbt. Dem Hydroisatin ist A. B. geneigt die Formel $C^6H^4 \begin{matrix} COH{=}COH \\ NH \end{matrix}$ zu geben, was für das Isatin wohl die Formel $C^6H^4 \begin{matrix} O^2 \\ C{=}C \\ NH \end{matrix}$ wahrscheinlich machen würde. *Indophenin.* Die active Natur des Isatinsauerstoffs zeigt sich nicht nur in dem bekannten Verhalten gegen Basen, sondern tritt auch in bemerkenswerther Weise Phenolen, tertiären Basen und Kohlenwasserstoffen gegenüber hervor. Erwärmt man z. B. ein Gemisch von Isatin und Phenol gelinde mit conc. Salzsäure, so verschwindet die Farbe des Isatins; auf Wasserzusatz scheidet sich eine weisse Substanz ab, welche sich wie ein complicirtes Phenol verhält. In alkalischer Lösung mit Ferricyankalium behandelt, entsteht eine Substanz, deren alkalische Lösung violett gefärbt ist und das Spectrum des

Phenolphtaleïns zeigt. Das Studium der Verbindungen des Isatins mit Phenolen und tertiären Basen ist noch nicht beendet. Ebenso wie die Aldehyde sich mit den Phenolen schon durch Salzsäure, mit den Kohlenwasserstoffen dagegen nur durch concentrirte Schwefelsäure condensiren lassen, so findet auch die Vereinigung des Isatins mit Kohlenwasserstoffen nur bei Gegenwart dieser letzteren Säure statt. Bringt man Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin u. s. w. mit Isatin und conc. Schwefelsäure zusammen, so tritt eine Condensation ein. Höchst auffallender Weise besitzt ein einziges dieser Produkte, die Benzolverbindung, von allen andern abweichende Eigenschaften. Es ist nämlich intensiv dunkelblau gefärbt, während bei Anwendung der anderen Kohlenwasserstoffe keine bei derartigen Condensationsvorgängen auffallende Farbe auftritt. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist so gross, dass dieselbe ebenso zum Nachweis geringer Mengen von Isatin wie von Benzol benutzt werden kann. $\frac{1}{20}$ Mg. Isatin, in der Kälte mit Schwefelsäure und Benzol behandelt, gibt eine intensiv dunkelblaue Flüssigkeit; beim Erwärmen tritt schon bei Anwendung von $\frac{1}{2000}$ Mg. eine deutlich grünblaue Färbung ein. Isatin wird in der 30fachen Menge conc. Schwefelsäure gelöst und mit reinem Benzol geschüttelt, bis die Farbe rein blau geworden ist. Die Masse wird hierauf in Wasser gegossen, sofort filtrirt und der Niederschlag erst mit heisser, sehr verdünnter Natronlauge und dann der Reihe nach mit Wasser, Eisessig, Alkohol und Aether ausgekocht. 1 Mol. Isatin verbindet sich mit 2 Mol. Benzol unter Austritt von 2 Mol. Wasser: $C^8H^5NO^2 + 2C^6H^6 = C^{20}H^{15}NO + H^2O$. Das nach der angegebenen Weise dargestellte

Indophenin

Indophenin stellt ein blaues, dem Indigblau vollständig gleichendes Pulver dar, welches auch beim Reiben Kupferglanz zeigt. In Wasser und in Kohlenwasserstoffen ist es unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr schwer, in Eisessig schwer löslich mit intensiv blauer Farbe; mit derselben Farbe ist es leicht löslich in conc. Schwefelsäure und wird beim Erhitzen auf 100° damit nicht verändert. Wasser und Alkohol scheiden es aus dieser Lösung in blauen Flocken ab. In Phenol ist es leicht löslich und kann daraus auf Zusatz von Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden. Beim Erhitzen verkohlt es ohne zu sublimiren. Es löst sich unverändert in kalter, conc. Salpetersäure, wird aber beim Erwärmen zersetzt. Die gelbbraune Lösung gibt mit Wasser schmutziggelbe Flocken. Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Eisessig, Zinn und Salzsäure, alkoholische Kalilösung und Zinkstaub lösen

die Substanz zu farblosen Flüssigkeiten auf, aus denen sich bei Luftzutritt der Farbstoff unverändert wieder abscheidet. Eine über die Küpenbildung hinausgehende Reduction wurde nicht beobachtet und es ist das Indophenin daher in dieser Beziehung viel beständiger als das Indigblau. Was die Bildung des Indophenins betrifft, so ist dieselbe ein neuer Beweis für die Aehnlichkeit des Isatins mit dem Phenanthrenchinon, da Laubenheimer [1]) gezeigt hat, dass dieser Körper, mit conc. Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffen behandelt, ähnliche blaugefärbte Substanzen liefert. *Bromindophenin*, $C^{20}H^{14}NOBr$. Zur genaueren Feststellung des Verhältnisses, in welchem das Benzol sich mit dem Isatin verbindet, wurde ein Bromsubstitutionsproduct des Indophenins dargestellt. Da Brombenzol, mit Isatin und conc. Schwefelsäure zusammengebracht, keine blaue Färbung erzeugt, wurde Bromisatin in Anwendung genommen, welches sich Benzol gegenüber genau wie Isatin verhält. Die Darstellung und die Eigenschaften dieser Substanz sind genau ebenso wie bei der nicht gebromten. *Nitroisatin*, $C^8H^4(NO^2)NO^2$, welches bisher noch nicht dargestellt wurde, kann leicht auf folgende Weise erhalten werden: 1 Th. Isatin (in nicht zu grossen Mengen) wird in 10 Th. conc. Schwefelsäure gelöst, die Lösung in einer Kältemischung abgekühlt und langsam mit der berechneten Menge feingeriebenem Salpeter versetzt; nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit auf Eis gegossen, wobei sich das Nitroisation in gelben, krystallinischen Körnern abscheidet. Zur Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem es sich in kleinen, rosettenartig gruppirten Nadeln abscheidet. Für sich erhitzt, schmilzt der Körper bei 226 bis 230°, bei höherer Temperatur zersetzt er sich. In Wasser ist die Verbindung schwer löslich, in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leichter und verhält sich in dieser Beziehung wie das Isatin, krystallisirt jedoch nicht so schön. In Kali löst sie sich mit rothgelber Farbe, welche beim Erwärmen nicht heller wird. Beim Stehen scheidet sich das Kalisalz ab. Mit Zinn und Salzsäure behandelt, entsteht ein farblos krystallisirendes Salz. *Nitrooxindol*, $C^8H^6(NO^2)NO$, das Oxindol kann nach derselben Methode nitrirt werden wie das Isatin. 1 Th. Oxindol wird in 10 Th. conc. Schwefelsäure gelöst und die berechnete Menge fein zerriebenen Salpeters in kleinen Portionen der im Kältegemisch abgekühlten Flüssigkeit hinzugefügt, giesst man darauf die Flüssigkeit auf Eis, so scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 363.

durch Umkrystallisiren aus Wasser in Form von gelben Nadeln oder körnigen Krystallen erhalten wird. Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, die Substanz fängt bei 175° an sich zu zersetzen unter Bildung eines farblosen Sublimats. Das Nitrooxindol ist in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln in der Wärme ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in hellgelben Nadeln ab. In Alkalien löst sich dasselbe mit rothgelber Farbe. *Acetylindol,* $C^8H^6N(C^2H^3O)$. Um die Existenz der Imidogruppe im Indol nachzuweisen, wurde die Acetylverbindung dargestellt. Nach vierstündigem Erhitzen von Indol mit Essigsäureanhydrid auf 180—200° wird eine braune Flüssigkeit erhalten, die nach Verjagen des Essigsäureanhydrids auf Zusatz von Benzol Krystalle liefert. Die mit Benzol gewaschenen Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisirt, woraus sie sich in langen, farblosen Nadeln abscheiden. Das Acetylindol schmilzt bei 182—83° und sublimirt unzersetzt in vierseitigen, durch die Basis abgestumpften Pyramiden. Aus der Benzolmutterlauge scheiden sich Krystalle einer andern Substanz aus, die ungefähr bei 146° schmilzt. Es scheint daher, dass die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auch noch in einem anderen Sinne stattfinden kann. *Pikrinsaures Indol* ist aus 1 Molekül Pikrinsäure und 1 Molekül Indol zusammengesetzt. *Substitutionsprodukte des Indigblaus.* Die Darstellung von Substitutionsprodukten des Indigblaus war bisher wegen der Unbeständigkeit dieses Farbstoffes nicht möglich. Auf synthetischem Wege gelingt dieselbe dagegen mit Leichtigkeit und sogar noch glatter, als die der nicht substituirten Substanz. *Bromisatinchlorid,* $C^8H^3NOBrCl$. Monobromisatin wird mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und der doppelten Menge Benzol bis zur vollständigen Lösung gekocht. Nach der Beendigung der Einwirkung, welche langsamer von statten geht als beim Isatin, erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der zur Befreiung von der Mutterlauge auf poröse Thonplatten gestrichen und nach dem Trocknen im Vacum über Kali und Schwefelsäure mit Ligroin gewaschen wurde. Das Bromisatinchlorid bildet rothbraune, glänzende Nädelchen, welche mit rothbrauner Farbe in heissem Benzol, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich sind, in Ligroin sehr schwer löslich. Die Substanz lässt sich in kleinen Mengen aus Benzol umkrystallisiren. *Bromindigo,* $C^{16}H^8Br^2N^2O^2$. Bromisatin wird mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und der acht- bis zehnfachen Menge Phosphoroxychlorid gekocht, bis alles zu einer braunrothen Flüssigkeit gelöst ist. Nach dem Erkalten

wird dieselbe in eine überschüssige 5 bis 10pCt. Lösung von Jodwasserstoffgas Eisessig gegossen und mit wässeriger schwefliger Säure und Wasser versetzt. Hierbei scheiden sich blaue Flocken in grosser Menge aus, die aus Bromindigo mit wechselnden Mengen Brompurpurin bestehen. Die Ausbeute betrug in einem Falle 83 pCt. der theoretischen Menge. Zur Analyse wurde das rohe Product durch Auskochen mit Alkohol und Aether von dem beigemengten Brompurpurin befreit. Der Bromindigo ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform fast unlöslich, in conc. Schwefelsäure leicht löslich mit grüner Farbe, die beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure in ein reines Blau umschlägt. Bromindigo gibt unter denselben Umständen eine Küpe wie Indigo. Er kann krystallisirt erhalten werden und zwar in kleinen, compacten schwarzen Nädelchen beim Stehen an der Luft einer mit Zinkstaub und Eisessig dargestellten Küpe, oder beim Versetzen einer Lösung in heissem Phenol mit wenig Alkohol. Das optische Verhalten der Lösung gleicht vollständig dem des reinen Indigos. Beim Erhitzen sublimirt Bromindigo unter Bildung purpurfarbener Dämpfe, wobei indessen der grösste Theil verkohlt. Bromindigpurpurin bildet sich bei der Darstellung des Bromindigos meist nur in sehr geringer Menge; es kann aus der alkoholisch-ätherischen Lösung in dunkeln Nadeln krystallisirt erhalten werden, welche sich in optischer und chemischer Beziehung ganz wie das Purpurin verhalten.

Nitroindigo, $C^{16}H^{8}(NO^{2})^{2}N^{2}O^{2}$. Nitroisatin wird mit der acht- bis zehnfachen Menge Phosphoroxychlorid übergossen und die Flüssigkeit unter allmähligem Zusatz von Phosphorpentachlorid gekocht, bis alles in Lösung übergegangen ist. Die hellgelbbraune Flüssigkeit wird darauf in einer Kältemischung stark abgekühlt und mit einer 30 pCt. Auflösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig (ein Mol. JH auf ein Mol. Nitroisatin) versetzt, hierauf mit dem fünffachen Volumen kalten Eisessigs verdünnt und endlich in ein Gemisch von verdünnter schwefliger Säure und Eis gegossen. Der Nitroindigo scheidet sich hierbei in Form eines rothvioletten Niederschlags ab. Die Ausbeute entspricht der Menge des zur Reduction angewendeten Jodwasserstoffes, von dem nur die Hälfte der theoretischen Menge angewendet wurde, weil sonst durch Einwirkung desselben auf die Nitrogruppe weiter reducirte Producte gebildet werden. Der Nitroindigo bildet ein dunkel-kirschrothes Pulver, welches fast ganz unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig ist, sich dagegen reichlich mit kirschrother Farbe in heissem Nitrobenzol sowie in Phenol löst, woraus es beim Erkalten in

mikroskopischen Krystallen ausfällt. Das Absorptionsspectrum dieser Lösung zeigt einen breiten Streifen im Gelb, welcher gegen das Roth hin scharf abgegränzt ist, während er nach dem Grün zu allmählig verläuft, ähnlich wie dies auch beim Spectrum des Indigblaus der Fall ist. In conc. Schwefelsäure löst sich die Substanz in der Kälte mit veilchenblauer Farbe; das Spectrum dieser Lösung zeigt zwei undeutliche Streifen im Gelb und im Roth. Beim Erhitzen verpufft Nitroindigo schwach unter Entwickelung rothvioletter Dämpfe. Nitroindigo kann durch Reductionsmittel nicht in Nitroindigweiss verwandelt werden, weil er durch dieselben sofort in Amidoindigweiss übergeführt wird. Alkoholische Kalilauge verwandelt ihn in einen schwarzen Körper, der bei der Behandlung mit Zinkstaub und Säuren in Amidoindigo übergeht, vielleicht also ein Azoindigo ist. Nitroindigpurpurin bildet sich nur in geringer Menge und geht beim Auskochen des rohen Nitroindigos mit Alkohol mit ziegelrother Farbe in Lösung. *Amidoindigo,* $C^{16}H^{8}(NH^{2})^{2}N^{2}O^{2}$. Reductionsmittel verwandeln Nitroindigo in Amidoindigo. Zur Darstellung trägt man möglichst fein vertheilten Nitroindigo in kochenden Eiseseig ein und setzt allmälig Zinkstaub hinzu, bis aller Nitroindigo verschwunden und die anfangs durch die Bildung von Amidoindigo blaugefärbte Flüssigkeit farblos geworden ist. Das Filtrat färbt sich an der Luft intensiv dunkelblau und bleibt vollkommen klar, wenn genug Essigsäure vorhanden war. Durch vorsichtiges Neutralisiren mit Soda wird der Amidoindigo daraus in rein blauen Flocken gefällt, welche zur Entfernung von etwas mitniedergerissenem Zink in kalter, verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung nach dem Abstumpfen der Säure durch Soda durch essigsaures Natron gefällt werden. Zur Entfernung der letzten Spuren von Zink ist es nothwendig, die letztere Operation mehrmals zu wiederholen. Der Amidoindigo wurde in tiefdunkelblauen Flocken erhalten, die beim Trocknen fast schwarzviolett werden. Er ist nahezu unlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr leicht dagegen löslich in Eisessig mit rein blauer Farbe. Das Absorptionsspectrum der verdünnten Lösung zeigt einen breiten, schwarzen Streifen im Gelb, der wie beim Indiglau schnell gegen Roth und langsam gegen Grün hin abnimmt. In verdünnten Mineralsäuren ist der Amidoindigo mit derselben Farbe leicht löslich, conc. Salzsäure gibt einen schwarzblauen Niederschlag, der sich beim Verdünnen mit Wasser wieder löst. Die salzsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von salpetrigsaurem Natron schön purpurroth. Natronlauge fällt daraus schmutzig braune Flocken. Der Amido-

indigo scheint sich in Berührung mit Wasser an der Luft zu oxydiren, da die anfangs rein blauen Flocken nach einiger Zeit schmutzig graublau werden und sich nicht mehr in Säuren lösen, während das Wasser sich braun färbt. Beim Erhitzen verkohlt die Substanz vollständig. Mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt, gibt sie sehr leicht eine Küpe.

Anschliessend an die Mittheilung Baeyer's über *Indigpurpurin* reclamirt E. Schunck [1]) die Priorität der Entdeckung dieses Körpers, den er schon 1856 als Indirubin beschrieben habe. Darauf bemerkt Baeyer [2]), dass er die Identität des Indigpurpurins mit Indirubin noch nicht für nothwendig bewiesen halte. Wird Indican bei Abschluss der Luft durch Salzsäure zerlegt, so entsteht nach E. Schunck und H. Römer [3]) weder Indigweiss noch Indigblau. Die in Alkali löslichen, hierbei erhaltenen Producte konnten weder durch Eisenchlorid, noch durch Chromsäure in Indigblau verwandelt werden. Bei Gegenwart von Eisenchlorid wird das Indican durch Salzsäure jedoch unter Bildung von Indigblau und Indirubin zersetzt. Setzt man statt Eisenchlorid Zink bei dieser Reaction zu, so wird weder Indigblau noch Indigweiss gebildet.

Auch W. Suida [4]) hat einige neue Verbindungen der Indigogruppe beschrieben. Zur Darstellung von *Acetdioxindol,* $C^8H^6NO^2(C^2H^3O)$, erhitzt man Dioxindol mit Acetanhydrid eine Stunde lang auf 140°; beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch. Das Product wird in Wasser gelöst und scheidet sich dann beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung in kurzen, prismatischen Krystallen aus. Das Acetyldioxindol löst sich in kaltem Wasser schwer, dagegen leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Aus einer Benzollösung wird es durch Ligroin in weissen Flocken abgeschieden. Der Schmelzpunkt liegt bei 127° C. und erleidet die Substanz bei dieser Temperatur keine Veränderung. Mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxylchlorid gibt das Acetyldioxindol die nämliche blaue Reaction, wie das Dioxindol selbst. Das Oeffnen der geschlossenen Kette gelingt nun mit Natronlauge nicht, indem dabei stets harzige Produkte neben Isatin erhalten wurden. Leicht gelingt indessen diese Operation, wenn man Barytwasser verwendet. Man verfährt dabei am besten so, dass man das Acetyldioxindol in kaltem Barytwasser löst, die Lösung von Unreinigkeiten abfiltrirt, mit Schwefelsäure den Baryt ausfällt, abermals filtrirt und das

1) Ch. Soc. J. Aug. 1879, 528.
2) Berl. Ber. **12**, 1316 Anmerk.
3) Berl. Ber. **12**, 2311.
4) Berl. Ber. **12**, 1326.

Filtrat mit Aether ausschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine zähflüssige Masse zurück, die bald in der charakteristischen Form der Acetylhydrindinsäure krystallinisch erstarrt. Zur weiteren Reinigung derselben löst man sie in wenig Wasser und stellt durch Fällen mit Bleiacetat das schwerlösliche Bleisalz dar, das dann, wie schon in der ersten Mittheilung erwähnt wurde, gereinigt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die so erhaltene Säure ist vollkommen identisch mit der durch Reduction aus Acetylisatinsäure gewonnenen. Dieselbe zeigt übrigens auch die blaue Reaction mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid. *Acetoxindol*, $C^8H^6NO(C^2H^3O)$. Erhitzt man Oxindol mit einem kleinen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 5—6 Stunden auf die Siedetemperatur des Letzteren, und lässt dann erkalten, so erstarrt die ganze Masse zu einem Brei, der von langen, prismatischen Krystallen durchsetzt ist. Verjagt man das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Alkohol und krystallisirt man mehrmals aus Wasser um, so erhält man einen in farblosen, langen Nadeln krystallisirenden Körper. Das Acetyloxindol sintert bei 116° zusammen und schmilzt dann bei 126° C. Es löst sich in kaltem Wasser und Ligroin schwer, leichter in Aether und heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Durch Erhitzen mit Natronlauge oder Salzsäure geht es wieder unter Abspaltung der Acetylgruppe in Oxindol über. Löst man nun Acetyloxindel in kalter, verdünnter Natronlauge und säuert sofort mit Schwefelsäure an, so fällt bei einiger Concentration ein grauweisser, flockiger Niederschlag aus. Nimmt man mit Aether auf und lässt die ätherische Lösung verdunsten, so bleibt eine zähflüssige Masse zurück, die rasch in undeutlichen Krystallen erstarrt. Durch Lösen in kohlensaurem Ammoniak, Filtriren, Ansäuern mit Schwefelsäure, Extrahiren mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung, erhält man so eine farblose, krystallinische Masse, die zur weiteren Reinigung noch wiederholt mit Chloroform gewaschen werden muss. Die farblose Substanz schmilzt nach mehrmaliger Bestimmung genau bei 142° C. unter Braunfärbung. Die Analysen gaben jedoch Zahlen, die nicht vollständig mit den für die *Acetyl-o-amidophenylessigsäure* berechneten übereinstimmen. Da man aber aus dieser Substanz mit Leichtigkeit schon durch Erhitzen mit kohlensaurem Baryt, noch schneller durch Natronlauge oder Salzsäure, beinahe quantitativ Oxindol erhalten kann, da die Substanz selbst ferner einen entschieden sauren Charakter hat und mit Blei-, Kupfer- und Silber-

salzen Niderschläge gibt, so glaubt Verf. doch die gesuchte Säure unter den Händen zu haben.

E. Baumann und L. Brieger [1]) nennen das Indican des Harns **Indoxylschwefelsäure** und geben ihm die Formel $C^8H^6NSO^4H$. Das Kaliumsalz lässt sich in blendend weissen Tafeln oder Blättchen krystallisirt erhalten. Salzsäure zersetzt es in *Indoxyl*, C^8H^6NOH und saures Kaliumsulfat. Indoxyl gibt dann bei Oxydation Indigblau. In einer längeren Abhandlung besprechen dann E. Baumann und F. Tiemann [2]) die Constitution der Indoxylschwefelsäure und die Verwandlung des Indoxyls in Indigo sowie die Constitution des Indigblau's, welches sie mit *Cedriret* in Beziehung bringen. Diesen Abhandlungen ist an Thatsächlichem zu entnehmen, dass das Indoxyl mit Brom Tribromanilin und beim Erhitzen mit trocknem Barythydrat Anilin gibt. Kaliumpermanganat oxydirt es zu Anthranilsäure. Ueber einige Bemerkungen in der letztcitirten Abhandlung macht A. Baeyer [3]) einige Ausstellungen und theilt mit, dass er aus Indigo, Eisenvitriol, KOH und pyroschwefelsaurem Kalium ein *indigweissschwefelsaures Kalium* erhalten habe, welches die wesentlichsten Eigenschaften mit indoxylschwefelsaurem Kalium gemein habe.

Nach der ersten Patentanmeldung stellt A. Baeyer [4]) **Indigblau** künstlich aus o-Nitrophenylpropiolsäure und aus o-Nitrophenyloxyacrylsäure dar. Erstere geht unter dem Einfluss alkalischer Reductionsmittel leicht und vollständig in Indigblau über, letztere liefert Indigblau schon beim blossen Erhitzen mit oder ohne Lösungsmittel. Aus Homologen und Substitutionsproducten beider Säuren, bei denen die Substituenten an den Benzolkern gebunden sind, lassen sich dem Indigblau verwandte Farbstoffe auf analoge Weise erhalten. Um zur o-Nitrophenylpropiolsäure und o-Nitrophenylacrylsäure zu gelangen, geht A. B. von o-Nitrozimmtsäure aus und verwandelt diese successive in o-Nitrozimmtsäuredibromid, o-Nitromonobromzimmtsäure, o-Nitrophenylpropiolsäure, oder in o-Nitrophenylbrommilchsäure und o-Nitrophenyloxyacrylsäure, oder drittens in o-Nitrophenylchlormilchsäure nnd o-Nitrophenyloxyacrylsäure. Zur Gewinnung des Indigblau's ist es nun nicht nöthig, zuerst eine der beiden oben erwähnten Säuren rein darzustellen, sondern man erhält z. B. auch Indigblau beim Kochen von o-Nitrozimmtsäuredibromid mit wässriger Lösung von kohlensaurem Natrium, wobei

1) Z. phys. Ch. **3**, 254.
2) Berl. Ber. **12**, 1098; 1192.
3) Berl. Ber. **12**, 1318; 1600.
4) P. A. Nro. 10509.

ein Zusatz von Reductionsmitteln, wie Traubenzucker oder Milchzucker die Farbstoffbildung beschleunigt. Nach einem Zusatz [1]) zu dieser ersten Patentanmeldung wird o-Nitrozimmtsäure aus o-Nitrobittermandelöl dargestellt und lässt sich der Farbstoff auf der Faser erzeugen unter Anwendung derselben chemischen Reactionen, wie oben erwähnt. Laut einer Patentanmeldung vom 9. Aug. 1880 [2]) bildet sich Indigblau beim Erwärmen von o-Nitrophenylpropiolsäure mit conc. Schwefelsäure und Eisenvitriol. Aus o-Nitrozimmtsäure entsteht bei gleicher Einwirkung ein dem Indigo verwandter blauer Farbstoff.

STYROLGRUPPE.

Drehungsvermögen des **Styrolens** (Berthelot [3])).

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das als **α-Bromstyrol** bezeichnete Zersetzungsproduct des Styrolbromids durch alkoh. Kalilauge, besser noch durch Erhitzen desselben mit Wasser auf 180° erhielten C. Friedel und Bahlson [4]) *Acetophenon.* Auf Grund dieser Beobachtung geben Verff. diesem Bromstyrol die Formel $C^6H^5\text{_}CBr{=}CH^2$. Um jedoch die von Swarts beobachtete Bildung von Zimmtsäure bei Einwirkung von CO^2 und Natrium auf dieses Bromstyrol erklären zu können, sind Verff. geneigt anzunehmen, dass das Reactionsproduct alkohol. Kalilauge auf Styroldibromid wesentlich aus α-Bromstyrol $C^6H^5\text{_}CBr{=}CH^2$ und zum kleineren Theil aus β-Bromstyrol $C^6H^5\text{_}CH{=}CHBr$ bestehe. Hierbei berufen sich Verff. auf das Verhalten des Propylenbromids gegen alkohol. Kali. Die Menge des aus α-Bromstyrol gebildeten Acetophenons ist beträchtlich. Aus 6 Gr. C^8H^7Br wurden 2,5 Gr. Acetophenon (Schmp. 15°) erhalten. V. v. Richter kommt bezüglich der Formeln des Bromstyrols zu andern Resultaten (siehe bei Bromzimmtsäure).

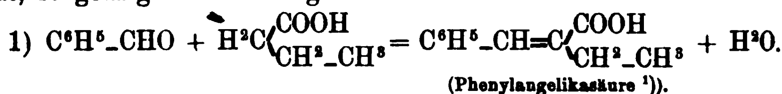
In Fortsetzung früherer Untersuchungen studirte W. H. Perkin [5]) die Einwirkung von **Isobuttersäureanhydrid auf aromatische Aldehyde.** Cuminol, Isobuttersäureanhydrid und Natriumisobutyrat auf 150° erhitzt, gaben viel CO^2, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und bei 91° schmelzende Cumenylcrotonsäure. Benzaldehyd gab unter gleichen Umständen CO^2, Kohlenwasserstoffe und Phenylcro-

1) P. A. Nro. 10789.
2) P. A. Nro. 22840.
3) Bull. soc. chim. **31**, 232.
4) Bull. soc. chim. **32**, 613.
5) Ch. Soc. J. März 1879, 136.

tonsäure. Diese Crotonsäureabkömmlinge verdanken, wie W. H. P. wahrscheinlich gemacht hat, ihre Entstehung einer Beimengung von Propionsäureanhydrid zum Isobuttersäureanhydrid. Letzteres lieferte nach sorgfältiger Reinigung nur sehr geringe Mengen von Säuren. Die Hauptproducte waren stets Kohlenwasserstoffe, welche sich mit Wasserdämpfen überdestilliren liessen. So wurden erhalten: Aus Benzaldehyd und Isobuttersäureanhydrid β-*Butenylbenzol*, $C^6H^5-CH=C^3H^6$, Sdp. 184—186°; Dibromid, $C^{10}H^{12}Br^2$, flüssig, bei —20° noch nicht fest; $C^{10}H^{11}Br$, aus dem Dibromid und alkohol. KOH, flüssig; $C^{10}H^{11}Br^3$, aus dem vorigen und Br^2, aus Eisessig krystallisirt, weisse Blättchen, Schmp. 63,5°. Aus Cuminol und Isobuttersäureanhydrid β-*Isopropylbutenylbenzol*, $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\CH=C^3H^6\end{cases}$, Sdp. 234 bis 235°, spec. Gew. 0,889 bei 15°. Aus Cinnamol und Isobuttersäureanhydrid *Butenylcinnamen*, $C^6H^5-C^2H^2-CH=C^3H^6$, Sdp. 245 bis 248°; polymerisirt sich und oxydirt sich leicht, wird an der Luft zähe und braun, verbindet sich mit Brom und Pikrinsäure zu einer in Nadeln krystallisirenden Verbindung. Aus Salicylaldehyd und Isobuttersäureanhydrid *o-Butenylphenol*, $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH=C^3H^6\end{cases}$, Sdp. 223—225°, spec. Gew. 1,0171 bei 15°; löslich in Kalilauge und Ammoniak; bildet mit Salpetersäure ein gelbes, harziges Product; Chromsäuremischung oxydirt mit Heftigkeit; gibt mit Bromwasser ein öliges Bromid; Pikrinsäure löst sich darin mit orangerother Farbe; conc. Schwefelsäure färbt tief kirschroth; eine Mischung von o-Butenylphenol mit anisyliger Säure und Schwefelsäure bildet eine purpurrothe Flüssigkeit, Wasser scheidet daraus eine harzige Masse ab; auch mit salicyliger Säure und H^2SO^4 entsteht eine gefärbte Lösung. Chloroform und Kali scheinen eine *Butenylsalicylsäure* zu bilden, welche als Oel erhalten wird. Aus p-Oxybenzaldehyd und Isobuttersäureanhydrid *p-Butenylphenol*, Sdp. 230—235°. Aus Anisaldehyd β-*p-Butenylanisoil*, Schmp. 8,5—9°, Sdp. 236 bis 237°. — Am Schlusse seiner Abhandlung stellt Verf. Betrachtungen über die Constitution des β-Butenylbenzols an. Er kommt zum Schluss, dass das (α-)Butenylbenzol [1]), welches aus Phenylangelikasäure [2]) entsteht (durch Anlagerung von HBr und Zersetzung des Hydrobromids durch Na^2CO^3); constituirt sei nach der Formel $C^6H^5-CH=CH-CH^2-CH^3$. Analog gebildet müsse nun das β-Butenylbenzol nach der Formel $C^6H^5-CH=CH-CH^2-CH^3$ constituirt, also eigentlich

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 426. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 421.

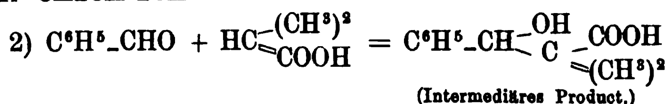
identisch mit der α-Verbindung sein Da jedoch die beiden Kohlenwasserstoffe verschieden sind und β-Butenylbenzol bei Oxydation Benzoësäure und Essigsäure gibt, so meint P. müsse β-Butenylbenzol nach der Formel $C^6H^5_CH^2_CH{=}CH_CH^3$ constituirt sein. Er macht dabei die Annahme, dass sich primär aus Benzaldehyd und Isobuttersäureanhydrid eine Säure bilde $C^6H^5_CH{=}CH\left\langle{CH^3 \atop COOH}\right.$, welche sofort in CO^2 und $C^{10}H^{12}$ zerfalle. Dabei trete jedoch der H der CO^2H-gruppe an den dem Phenyl zunächst stehenden C. Fasst man jedoch die Reaction zwischen Aldehyden und Isobuttersäure ebenso auf, wie diess Fittig für die Reaction mit andern Säuren gethan hat, so gelangt man zu folgenden beiden Schemata:



$$1)\ C^6H^5_CHO + H^2C\left\langle{COOH \atop CH^2_CH^3}\right. = C^6H^5_CH{=}C\left\langle{COOH \atop CH^2_CH^3}\right. + H^2O.$$

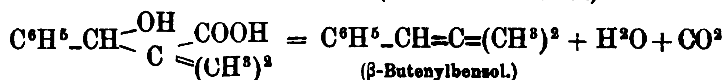
(Phenylangelikasäure [1])).

Diese Säure gibt bei Abspaltung von CO^2 α-Butenylbenzol $C^6H^5_CH{=}CH_CH^2_CH^3$.



$$2)\ C^6H^5_CHO + HC\left\langle{(CH^3)^2 \atop COOH}\right. = C^6H^5_CH{<}{OH \atop C}{<}{COOH \atop (CH^3)^2}$$

(Intermediäres Product.)



$$C^6H^5_CH{<}{OH \atop C}{<}{COOH \atop (CH^3)^2} = C^6H^5_CH{=}C{=}(CH^3)^2 + H^2O + CO^2$$

(β-Butenylbenzol.)

Dass ein intermediäres Product der obigen Formel sich bilden könne, hat nach den Beobachtungen von Wurtz über Aldolsynthese nichts Unwahrscheinliches, ebenso, dass es sich leicht in H^2O, CO^2 und $C^{10}H^{12}$ zersetzen wird.

Anethol verbindet sich mit NOCl direct zu einer schön krystallisirenden Verbindung $C^6H^4\left\langle{OCH^3 \atop C^3H^5NOCl}\right.$, welche bei Reduction die Base $C^6H^4\left\langle{OCH^3 \atop C^3H^6NH^2}\right.$ liefert (P. Tönnies [2])).

Ueber Abkömmlinge des **Methyleugenols** berichten M. Wassermann [3]) und A. G. Könyöki [4]). A. G. K. beschreibt ausführlich *Darstellung und Eigenschaften des Methyleugenols;* Sdp. 249,5 bis 250° bei 720,5 Mm. (Th. i. D.); spec. Gew. 1,0478 bei 0° und 1,0379 bei 13°; Brechungsexponent 1,58. Brom wirkt sofort addirend und substituirend und erzeugt *Brommethyleugenoldibromid,* $C^6H^2Br(OCH^3)^2(C^3H^5Br^2)$ [A. G. K. und M. W.]. Diese Verbin-

1) Siehe auch pag. 184.
2) Berl. Ber. **12,** 169.
3) Compt. rend. **88,** 1206.
4) Dissert. Tübingen 1879.

dung krystallisirt in zu Büscheln vereinigten, seideglänzenden Nadeln, Schmp. 77—78°, löslich in Alkohol und Aether. Gibt mit Zinkstaub in Alkohol gekocht *Monobrommethyleugenol*, $C^6H^2Br(OCH^3)^2(C^3H^5)$, Sdp. 190° bei 20 Mm (M. W.), 195° bei 45 Mm. (A. G. K.), spec. Gew. 1,3957 bei 0° (M. W.), Brechungsexponent 1,62 (A. G. K.). Methyleugenol durch Chromsäuremischung oxydirt, liefert Ameisensäure, wenig Essigsäure, Dimethylprotocatechusäure; durch Kaliumpermanganat in Eisessig nur CO^2 und Dimethylprotocatechusäure (keine *Methyl-α-homovanillinsäure*); Monobrommethyleugenol gibt eine bei 147° schmelzende bromhaltige Säure (A. G. K.). Als **Methyleugetinsäure** bezeichnet M. W. eine aus Brommethyleugenol, Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam, neben *Quecksilberdimethyleugenol*, $Hg(C^{11}H^{13}O^2)^2$ [aus dem nicht umgewandelten Brommethyleugenol beim starken Abkühlen in Krystallen sich abscheidend, aus Alkohol umkrystallisirt farblose Nadeln bildend, Schmp. 140°] entstehende Säure; sie krystallisirt aus heissem Alkohol in flachen, gelblichen Nadeln, Schmp. 180°. Bei Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung liefert sie eine, aus Alkohol in farblosen, wasserlöslichen, bei 162—163° schmelzenden Nadeln krystallisirende Säure, welche nach der Formel $C^6H^2(COOH)(OCH^3)^2(CH{=}CH{-}CHO)$ zusammengesetzt zu sein scheint.

R. Fittig und F. Binder [1]) beschreiben ausführlich ihre Versuche über *Additionsproducte der* **Zimmtsäure**. *Bromhydrozimmtsäure*, Schmp. 137°, aus Zimmtsäure und HBr. *Jodhydrozimmtsäure*, Schmp. 119—120°, aus Zimmtsäure und HJ. *Dibromhydrozimmtsäure* gibt mit Wasser beim Kochen *Bromstyrol*, Sdp. 219 bis 221°, und *Phenylbrommilchsäure*. *Bromstyroldibromid* schmilzt bei 37—38°. Hieran knüpft sich eine Controverse über die Constitution der Additionsproducte von HBr u. s. w. an Zimmtsäure und ungesättigte Säuren überhaupt. Während Fittig geneigt ist, der Bromhydrozimmtsäure die Formel $C^6H^5{-}CH^2{-}CHBr{-}COOH$ zu geben, will Erlenmeyer [2]) die Formel $C^6H^5{-}CHBr{-}CH^2{-}COOH$ aufrecht erhalten wissen. Das flüchtige β-*Bromstyrol* formulirt Fittig $C^6H^5{-}CBr{=}CH^2$, Erlenmeyer $C^6H^5{-}CH{=}CHBr$. Das nicht flüchtige α-Bromstyrol müsste dann nach Erlenmeyer $C^6H^5{-}CBr{=}CH^2$ sein, was in der That mit den Beobachtungen Friedel's (siehe pag. 412) übereinstimmt. Im Uebrigen sei auf diese interessante Diskussion verwiesen.

1) Ann. Ch. **195**, 131; **200**, 89. Vgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1877, 389.
2) Berl. Ber. **12**, 1067.

m-Amidozimmtsäure wurde von G. Mazzara [1]) aus der von R. Schiff [2]) dargestellten *m-Nitrozimmtsäure* durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure und Entzinnen der Lösung durch Schwefelwasserstoff zunächst als Chlorhydrat, $C^6H^4\langle{}^{NH^2HCl}_{CH{=}CH{-}CO^2H}$, erhalten. Dieses krystallisirt sehr leicht in weissen Blättchen, leicht löslich in Alkohol, an der Luft beständig. Versetzt man die Lösung des Chlorhydrats mit einem kleinen Ueberschuss von Natriumcarbonat, säuert dann vorsichtig mit Essigsäure an und versetzt mit Kupferacetat, so erhält man einen grünen Niederschlag des Kupfersalzes, welches mit Schwefelwasserstoff die freie Säure liefert. Dieselbe ist sehr unbeständig und scheidet aus ihrer Lösung braune, harzige Flocken ab. Wurde die Lösung des Chlorhydrats in mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser mit einer Lösung von Kaliumnitrit versetzt, so fand Zersetzung statt, deren Hauptproduct *m-Oxybenzoësäure* war.

Amidohydrozimmtsäure (*Phenylamidopropionsäure*), $C^6H^5{-}CH^2{-}CH(NH^2){-}CO^2H$, entsteht nach E. Posen [3]) neben Styrol und etwas Zimmtsäure beim Eintragen von Bromhydrozimmtsäure in eiskaltes conc. Ammoniak. Schöne, glänzende, farblose Krystalle, aus heissem Wasser leicht (und rein) krystallisirend, in Alkohol leicht, in Aether und CS^2 kaum löslich. Schmp. 120—121°. Sehr schwache Base und Säure. NH^3 und schwache HCl lassen sie unverändert, conc. HCl bildet ein salzsaures Salz (schöne glänzende Prismen), Zusammensetzung $C^9H^{12}NO^2$ HCl. Mässig concentrirte H^2SO^4 erzeugt Phenyllactimid, $C^6H^5{-}CH^2{-}CH\langle{}^{NH}_{CO}$ (Schmp. 146—147°). Metallsalze konnten nicht dargestellt werden.

Wird *Zimmtsäure*, in Eisessig gelöst, mit $^1/_4$—$^1/_3$ Vol. englischer Schwefelsäure einige Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt oder längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H^2SO^4 + $1^1/_2$ Vol. H^2O) gekocht, so polymerisirt sie sich, das Polymerisationsproduct verliert jedoch zugleich CO^2 und geht zuerst in eine Säure $C^{17}H^{16}O^2$ und weiter in einen Kohlenwasserstoff $C^{16}H^{16}$ über. Letzterer siedet bei 310—312°, scheint *Distyrol* zu sein, gibt bei längerem Erhitzen auf seinen Siedepunkt einen unter 200° siedenden Kohlenwasserstoff (*Styrol?*). Die Säure $C^{17}H^{16}O^2$ lässt sich fast unzersetzt destilliren. (R. Fittig und E. Erdmann [4])).

1) Gaz. ch. it. **9**, 425.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 381.
3) Ann. Ch. **195**, 143; **200**, 97.
4) Berl. Ber. **12**, 1743.

α- und β-**Bromzimmtsäure**, $C^6H^5_C^2HBr_COOH$. Deren Darstellung aus Zimmtsäuredibromid beschreiben F. Barisch und V. von Richter [1]) genauer; nebenbei bildet sich bei 217—218° siedendes β-*Bromstyrol,* welches aus β-Bromzimmtsäure (Schmp. 131°) entstehen soll. Aus *α-Bromzimmtsäure* (Schmp. 120°) erhielten Verff. beim Kochen mit alkoholischem Kali *Phenylpropiolsäure.* Werden α- und β-Bromzimmtsäure durch Alkohol und Salzsäure ätherificirt, so entsteht der Methylester der bei 131° schmelzenden Säure. Die α-Säure war also bei ihrer Aetherificirung in die isomere β-Säure übergegangen. Der Aethylester ist flüssig, Sdp. 290—292°. Durch Einwirkung von Cyankalium in alkoholischer Lösung auf den Aethylester und Verseifen des entstehenden Cyanids erhielt F. B. eine bei 161° schmelzende, schlecht krystallisirende, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser sehr leicht lösliche Säure, welche er **Phenylfumarsäure** nennt. Es werden erwähnt das Ag-, Ba- und Ca-salz. Auf Grund theoretischer Erwägungen, auf welche verwiesen sei, stellt Verf. nachstehende Formeln auf und empfiehlt folgende, von der seither gebräuchlichen theilweise abweichende Nomenclatur der Bromstyrole und Bromzimmtsäuren.


$C^6H^5_CH{=}CHBr$
α-Bromstyrol,
nicht unzersetzt destillirbar.


$C^6H^5_CBr{=}CH^2$
β-Bromstyrol,
Sdp. 219°.


$C^6H^5_CH{=}CBr_COOH$
α-Bromzimmtsäure,
Schmp. 120°.


$C^6H^5_CBr{=}CH_COOH$
β-Bromzimmtsäure,
Schmp. 131°.


COOH

$C^6H^5_C_CH_COOH$
Phenylfumarsäure,
Schmp. 161°.

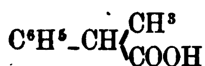
Tropasäure krystallisirt nach R. Fittig und C. Wurster [2]) beim freiwilligen Verdunsten ihrer wässrigen Lösung in schönen, durchsichtigen, anscheinend rhombischen Tafeln, aus heisser Lösung in Nadeln; Schmp. 117—118°. Geht beim Kochen mit Barythydrat nur langsam und unvollständig in Atropasäure über. A. Ladenburg [3]) versuchte, jedoch vergeblich, die Tropasäure aus Acetophenon und Blausäure synthetisch darzustellen. Erhitzt man Tropasäure für sich auf 160° oder mit rauchender Salzsäure auf 180°,

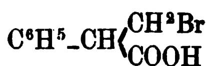
1) J. pr. Ch. [2] **20**, 177.
2) Ann. Ch. **195**, 145.
3) Berl. Ber. **12**, 947.

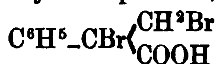
so entsteht ein Körper, dem A. L. geneigt ist die Formel $C^9H^8O^2$ zu geben und den er *Tropid* nennt. Derselbe bildet einen zähflüssigen Syrup; geht beim Erhitzen mit Kalkhydrat auf 60° in tropasaures Calcium über. Der aus tropasaurem Silber und Jodäthyl dargestellte *Tropasäureäthylester*, $C^9H^7O^3(C^2H^5)$, ist ein Syrup. Wird Tropasäure mit PCl^5 behandelt, das Product in Wasser gegossen, so entsteht *Chlorhydratropasäure*, $C^9H^7ClO^2$, Nadeln, Schmp. 85° (A. L.). — **Atropasäure** wurde von R. F. und C. W. aus Atropin durch Kochen mit Barytwasser dargestellt (100 Gr. Atropin gaben 44—46 Gr. Atropasäure); krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättern, Schmp. 106—107°; nicht unzersetzt destillirbar (bei 300—306° destillirt ein gelbes, fluorescirendes Oel); mit Wasserdämpfen nicht vollständig flüchtig. Geht beim Erhitzen auf gegen 140° in die (wahrscheinlich polymere) *Isatropasäure* über, ebenso jedoch langsamer beim Kochen mit Wasser. Die Atropasäure ist in Schwefelkohlenstoff löslich, die Isatropasäure nicht. Die Isatropasäure ist krystallinisch, schmilzt bei 240—240,5° (237° [1])). — Mit Atropasäure verbindet sich HBr rasch zu Bromhydratropasäure, $C^9H^9BrO^2$, aus Ligroin (unter 100° siedend) in Prismen krystallisirend, Schmp. 87—89°. Die Bromhydratropasäure zersetzt sich mit Na^2CO^3 langsam, in NaBr und eine neue Säure, welche R. F. und C. W. Atrolactinsäure nennen, nebenbei entsteht keine Spur Kohlenwasserstoff, jedoch etwas Atropasäure. Die *Atrolactinsäure*, $C^9H^{10}O^3$, krystallisirt aus Wasser mit $^1/_2$ H^2O in Nadeln oder Spiessen, verliert bei 80—85° ihr Wasser und schmilzt dann bei 93—94°; leicht löslich in Wasser. Ca-salz, $(C^9H^9O^3)^2Ca + 8H^2O$; Ba-salz, $(C^9H^9O^3)^2Ba + 2H^2O$. Zn-salz, $(C^9H^9O^3)^2 Zn + 2H^2O$, Blättchen; hat viel Aehnlichkeit mit Glaser's Phenylmilchsäure. Siedendes Wasser zersetzt die Bromhydratropasäure in HBr, Atropasäure und Atrolactinsäure (38 % der Säure spalten sich in HBr und Atropasäure). Ammoniak bildet aus der Bromhydratropasäure neben etwas Atropasäure und Atrolactinsäure eine *Amidohydratropasäure*, aus Wasser in glänzenden Blättern krystallisirend, Schmp. 169,5°. — Mit Brom in CS^2 verbindet sich die Atropasäure zu *Dibromhydratropasäure*, $C^9H^8Br^2O^2$, in siedendem CS^2 löslich, daraus in seideglänzenden Nadeln krystallisirend; in Ligroïn schwer und in Chloroform leicht löslich; Schmp. 115—116°, zersetzt sich bei 140° unter Gasentwicklung. Mit Wasser zerfällt sie beim Kochen in CO^2, HBr, Acetophenon und eine kleine Menge *Monobromatropasäure*,

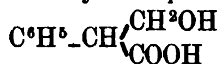
1) R. Fittig, Berl. Ber. **12**, 1742.

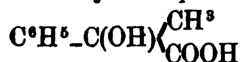
$C^9H^7BrO^2$, (Blättchen oder Nadeln, Schmp. 130°, wird durch kochendes Wasser oder Alkalien nicht zersetzt). Diese Säure liefert mit Brom *Tribromhydratropasäure*, $C^9H^7Br^3O^2$, (Nadeln oder Spiesse, Schmp. 150°.) Wird Dibromhydratropasäure mit Alkalien in Berührung gebracht, so bildet sich schon in der Kälte Acetophenon. Bei Berührung mit Natriumamalgam und Wasser entsteht in stets neutral gehaltener Lösung nur spurweise Acetophenon neben viel Atrolactinsäure und *Hydratropasäure*, $C^9H^{10}O^2$. Diese Säure entsteht leicht bei Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Atropasäure; sie ist flüssig, siedet bei 264—265° (Th. i. D.) und wird bei — 20° nicht fest; Ca-salz, $(C^9H^9O^2)^2Ca + 2H^2O$, breite Nadeln. Am Schlusse ihrer Abh. stellen R. F. und C. W. folgende Formeln auf:


Hydratropasäure;


Bromhydratropasäure;


Dibromhydratropasäure;


Atrolactinsäure;


Tropasäure;


Amidohydratropasäure.

Die **Isatropasäure** verbindet sich direct weder mit HBr noch mit Br^2. In der Hitze wirkt Brom unter Entwicklung von HBr. In einer spätern Mittheilung bespricht R. Fittig[1]) die *polymerisirten ungesättigten Säuren* speciell die *Isatropasäure* (die polymere *Methacrylsäure* gab bei näherer Untersuchung keine Resultate; sie zeigt sich allen Reagentien gegenüber zu beständig). Die *Isatropasäure* wird von Chromsäuremischung zu *Anthrachinon* oxydirt (andere Producte konnten nicht isolirt werden) von Chromsäure in Eisessig zu Anthrachinon und *o-Benzoylbenzoësäure*. Conc. Schwefelsäure entwickelt mit Atropasäure schon bei gewöhnlicher Temperatur CO; wird auf 50° so lange erwärmt bis kein CO mehr entweicht so erhält man eine Säure, $C^{17}H^{14}O^2$, Blättchen, Schmp. 156—157°, die bei Destillation in CO^2 und $C^{16}H^{14}$ (flüssig, Sdp. 320°) zerfällt. Erhitzt man Isatropasäure oder die Säure $C^{17}H^{14}O^2$ mit Schwefelsäure auf 100° so entwickelt sich CO und man erhält eine, aus Essigsäure umkrystallisirbare Sulfosäure $C^{16}H^{12}SO^3$ oder $C^{15}H^{12}SO^3$, welche in alkalischer Lösung am Licht einen hellgelben

1) Berl. Ber. 12, 1739.

Niederschlag einer schwefelhaltigen Substanz abscheidet, die aus Alkohol in Nadeln, Schmp. 193°, krystallisirt; in der Lösung befindet sich keine Schwefelsäure und nach einiger Zeit auch keine Sulfosäure mehr. Wird Isatropasäure destillirt, so bildet sich $C^{16}H^{14}$ (Sdp. 320—321°, siehe oben), eine Säure $C^{17}H^{14}O^2$, verschieden von der oben erwähnten, Prismen, Schmp. 163°, und eine Säure $C^{17}H^{16}O^2$. Wird Isatropasäure durch Kochen von Atropasäure dargestellt, so erhält man als Nebenproduct eine bei 205—206° schmelzende, isomere Säure, welche beim Erhitzen auf 220—225° allmählig in die bei 237° schmelzende Isatropasäure übergeht.

Phenylcumarin, $C^6H^4\begin{cases}O-CO\\CH=C-C^6H^5\end{cases}$, bildet sich nach A. Oglialoro [1]) neben etwas *Acetylphenylcumarsäure,* $C^6H^4\begin{cases}OC^2H^3O\\CH=C\begin{cases}CO^2H\\C^6H^5\end{cases}\end{cases}$, beim Erhitzen von 20 Thln. Salicylaldehyd und 28 Thln. phenylessigsaurem Natrium mit 70 Thln. Acetanhydrid am Rückflusskühler auf 150—160°, während acht Stunden. Beide Substanzen werden durch Natriumcarbonat von einander getrennt, wobei sich das Phenylcumarin kaum löst. Die *Acetylphenyl-o-cumarsäure* krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, welche gegen 180° unter Zersetzung schmelzen, wobei sie wie es scheint theilweise in Phenylcumarin übergeht. Das *Phenylcumarin* krystallisirt aus Weingeist in platten, durchsichtigen, farblosen oder leicht gelblich gefärbten, geruchlosen Prismen, Schmp. 139—140°. Natriumamalgam zersetzt die Substanz; die Producte sind noch nicht untersucht.

p-Oxymethylphenylzimmtsäure, $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CH=C\begin{cases}COOH\\C^6H^5\end{cases}\end{cases}$, aus Anisaldehyd, Phenylessigsäureanhydrid und Natriumphenylacetat entstehend. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen und schmilzt bei 188—189° und verliert etwas oberhalb dieser Temperatur CO^2 und geht in *Oxymethylstilben,* $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CH=CH-C^6H^5\end{cases}$, über. Dieses letztere krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, glimmerglänzenden Blättchen, welche in warmer, verdünnter Sodalösung unlöslich sind; Schmp. 136°. Mit p-Toluylsäure reagirt Benzaldehyd nicht (A. Oglialoro [2])).

---

1) Gaz. ch. it 9, 428.

2) Gaz. ch. it. 9, 533; Berl. Ber. 13, 202 (Corr.)

Umbelliferon aus Galbanumharz ist von F. Tiemann und C. L. Reimer[1]) näher untersucht worden. Die Verbindung schmilzt bei 223—224°. Beim Ermärmen mit Alkalien geht sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers in eine *Dioxyzimmtsäure* über, die sich jedoch sehr leicht weiter unter Bildung einer neuen *Dioxybenzoësäure* zersetzt. *Acetumbelliferon* aus Umbelliferon und Acetylchlorid oder Acetanhydrid, ist identisch mit der von Tiemann und Lewy[2]) als β-*Acetumbelliferon* bezeichneten Verbindung. Dem Umbelliferon kommt demnach die Formel $C^6H^3\begin{cases}-O-CO \\ -CH=CH \\ -OH\end{cases}$ zu. *Methylumbelliferon* aus Umbelliferon, KOH und CH^3J in Methylalkohol bildet bei 114° schmelzende Blättchen. Die durch Schmelzen mit KOH aus Umbelliferon entstehende Dioxybenzoësäure ist in Wasser leicht löslich, und gibt mit Eisenchlorid rothviolette Farbenreaction. Verff. nennen sie *Resorcylsäure*, weil sie ein Carboxylderivat des Resorcins ist. Mit keiner der bekannten Dioxybenzoësäuren scheint sie identisch und demnach gemäss der Formel $C^6H^3 \overset{1}{OH} \overset{2}{CO^2H} \overset{3}{OH}$ constituirt zu sein.

Ueber ein Homologes des Acetumbelliferons, das *Homoacetoxycumarin* siehe pag. 363 bei Orcylaldehyd.

ALKOHOLE.

Th. Zincke[3]) veröffentlicht in ausführlicher Abhandlung die Resultate seiner Untersuchung über **Hydrobenzoïn** und **Isohydrobenzoïn.** Da über dieselben schon in den vorhergehenden Jahrgängen dieses Berichtes Mittheilungen gemacht worden sind, so verweisen wir auf diese Abhandlung und bemerken nur noch, dass dieselbe u. A. eine sehr detaillirte Beschreibung des Verhaltens der Stilbenchloride (Schmp. 192° und 92—93°) beim Erhitzen enthält. Aus einer sich hieran anschliessenden Abhandlung von Aug. Breuer und Th. Zincke[4]) »über die aus Hydro- und Isohydrobenzoïn durch verdünnte Schwefelsäure entstehenden Körper« über deren wesentlichen Inhalt gleichfalls früher schon berichtet wurde, heben wir, als neu, heraus eine Notiz über *Darstellung des Benzoïns,* die Angabe, dass aus Benzoïn und Natriumamalgam auch Isohydrobenzoïn, allerdings nur in Spuren entstehe, dass das aus dem An-

1) Berl. Ber. **12**, 939.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 359.
3) Ann. Ch. **198**, 115.
4) Ann. Ch. **198**, 141.

hydrid des Isohydrobenzoïns (α-Pinakolin) durch PCl^5, neben, bei 192° schmelzendem Stilbenchlorid entstehende, bei 152—154° schmelzende Chlorid nach der Formel $C^{28}H^{23}OCl$ zusammengesetzt und wahrscheinlich aus $C^{28}H^{24}OCl^2$ (vielleicht bei 87—88° schmelzende Krystalle) durch Salzsäureverlust entstanden ist [1]), ferner dass beim Kochen von β-Pinakolin mit alkoholischem Kali neben den schon erwähnten Producten sich auch ein bei 99—101° schmelzender Körper finde, der möglicherweiser *Diphenyläthylalkohol* sei [2]). Im Anschluss an diese Mittheilungen veröffentlicht Th. Zincke [3]) *theoretische Betrachtungen über die Isomerie zwischen Hydro- und Isohydrobenzoïn und über physikalische Isomerie.*

KETONE.

Acetophenon, Bildung aus Aethylbenzol, siehe pag. 350, aus Bromstyrol siehe pag. 412.

W. Staedel und Fr. Kleinschmidt [4]) berichten über *Bromacetophenon* und *Isoindol.* Zur Ergänzung früherer Mittheilungen [5]) diene Folgendes: Reines Acetophenon schmilzt nicht, wie in den Lehrbüchern angegeben, bei 16°, sondern bei 20,5°. Der früheren Beschreibung der Darstellung des Chloracetylbenzols ist nichts beizufügen. Die seiner Zeit beschriebenen, bei Einwirkung ätherischer Lösung von Ammoniak auf Chloracetylbenzol in der Kälte erhaltenen Chloride lassen sich mit Leichtigkeit durch Krystallisation aus Benzol trennen, wobei man das reine Chlorid in Nadeln, Schmp. 117°, das andere aber in prachtvollen, wohlausgebildeten Krystallen, Schmp. 154°, erhält. Isoindol lässt sich weit leichter als aus Chloracetylbenzol aus der entsprechenden Bromverbindung darstellen. Auch aus dem Acetat des Benzoylcarbinols bildet sich beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak Isoindol. Zur Darstellung von Bromacetylbenzol, $C^6H^5_CO_CH^2Br$, kann man sich der Vorschrift von Hunnius [6]) bedienen, wird jedoch mit Vortheil noch einige Vorsichtsmassregeln beobachten, um eine gute Ausbeute zu erhalten. Lässt man Brom in eine Lösung von (natür-

1) Siehe auch Ann. Ch. **198**, 272; Jahresber. f. r. Ch. 1878, 400.
2) Die hier erwähnten Referate finden sich: Jahresber. f. r. Ch. 1874, 384; 424; 1875, 327; 1876, 311; 1877, 439; 1878, 440.
3) Ann. Ch. **198**, 191.
4) Dissertation von Kleinschmidt, Tübingen 1879; vergl. auch Berl. Ber. **13**, 836.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 306; 1877, 362; 363; 1878, 377.
6) Berl. Ber. **10**, 2006.

lich absolut trockenem) Acetophenon in Schwefelkohlenstoff einträufeln, so färbt sich die Masse stets etwas grün, aber die Farbe wird bald nahezu schwarz, wenn man nicht dafür sorgt, dass die sich bildende Bromwasserstoffsäure möglichst rasch entfernt wird. Verff. haben es probat gefunden, während des Einfliessens von Brom einen raschen Strom gut getrockneter Kohlensäure durch die Lösung des Acetophenons in Schwefelkohlenstoff gehen zu lassen, so dass mit dem entweichenden Bromwasserstoffgase eine reichliche Menge Schwefelkohlenstoff übergerissen wird. Da das Brom beim Eintritt in die Lösung sofort reagirt, ist der überdestillirende Schwefelkohlenstoff kaum gefärbt. Ist alles Brom eingeflossen, so erwärmt man die Reactionsmasse im Wasserbad, bis aller Schwefelkohlenstoff verjagt ist und leitet dann noch so lange Kohlensäure durch die sofort wieder abgekühlte Masse. bis nur noch wenig Bromwasserstoff daraus entweicht. Hierauf wird die nunmehr nur wenig gefärbte Masse nahezu vollständig zu einer fast farblosen Krystallmasse erstarren, die nur abgepresst zu werden braucht, um sofort reines Bromacetylbenzol zu liefern. Aus Aether krystallisirt die Verbindung sehr leicht in prachtvollen, grossen, wohlausgebildeten Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 50°. Um aus Bromacetophenon Isoindol darzustellen, hat man ersteres nur mit alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Das Isoindol scheidet sich dann in prachtvollen, dunkelrothen Krystallen aus. Die Ausbeute beträgt 50 pCt. der Berechnung. Zur Feststellung der Molekulargrösse des Isoindols haben Verff. die Dampfdichte nach der Victor Meyer'schen Luftverdrängungsmethode bestimmen wollen. Die erhaltenen Resultate lagen zwischen 6.1 und 6.5, während die Formeln C^8H^7N 4.05 und $C^{16}H^{14}N^2$ 8.10 verlangen. Verff. beobachteten jedoch stets, dass die Temperatur zur raschen Vergasung des Isoindols nicht ausreichte, obgleich sie bis auf 500° erhitzten, und dass stets ein wenig Isoindol in die Röhre heraufsublimirt war, wesshalb die Resultate zu hoch ausfallen mussten. Höher als ca. 500° durfte nicht erhitzt werden, weil sonst das Isoindol unter Abscheidung von Kohle verflüchtigt wurde. Wenn auch diese Resultate nicht genau sind, so kann man doch wohl annehmen, dass die Molekularformel des Isoindols C^8H^7N und nicht $C^{16}H^{14}N^2$ ist, insofern nämlich die bekannten Fehlerquellen der Versuche die Dampfdichte zu hoch ergeben mussten. Die früheren Beobachtungen über die Krystallisation des Isoindols haben Verff. sorgfältig verfolgt und haben sich von Neuem überzeugt, dass die verschiedenen Färbungen nicht auf Unreinigkeiten

der Präparate beruhen. Verff. sind jetzt im Besitz einer Sammlung von 19 verschieden gefärbten Proben von Isoindol, vom tief Roth bis zum dunkelsten Blau, die sämmtlich rein sind und alle den gleichen Schmelzpunkt haben (194—195°).

Dibromacetophenon, $C^6H^5_CO_CHBr^2$, liefert nach O. Wallach und O. Bischof [1]) beim Erhitzen mit starker alkoholischer Blausäure nur CO, C^2H^5Br, C^6H^5COH und Mandelsäure.

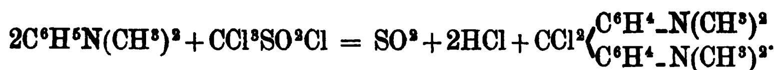
Nach G. v. Bechi [2]) entsteht **Phenyläthylketon** bei Einwirkung von Natrium auf eine verdünnte ätherische Lösung von Benzoylchlorid und Jodäthyl. Die Reaction soll verallgemeinert werden.

Desoyybenzoïn haben C. Gräbe und H. Bungener [3]) durch Einwirkung des *Chlorids der Phenylessigsäure* [aus Phenylessigsäure und PCl^5 erhalten, nicht unzersetzt destillirbar, daher nur durch Erwärmen im CO^2-strom von $POCl^3$ befreit] auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten. Schmp. 57°. Friedel und Crafts [4]) erhielten, als sie Aluminiumchlorid auf Chloracetylchlorid und Benzol einwirken liessen, kein Desoxybenzoïn, sondern nur Chloracetylbenzol, $C^6H^5_CO_CH^2Cl$. Aus dem Chlorid der Benzoylameisensäure und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielten C. Gr. und H. B. nicht *Benzil*, wie sie erwarteten, sondern einen sauerstofffreien, bei 96° schmelzenden Körper.

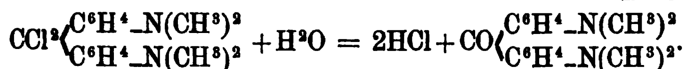
P. Golubeff [5]) zeigt, dass das *Mononitrodesoxybenzoïn* [6]) durch Chromsäure zu Benzoësäure und Nitrobenzoësäure oxydirt wird. Die Amidoverbindung liefert ein in grossen, sechsseitigen, orangefarbigen, perlglänzenden Platten krystallisirendes Chloroplatinat, $(C^{14}H^{14}ON)^2PtCl^6$.

Tetramethyldiamidobenzophenon, $CO\langle{C^6H^4_N(CH^3)^2 \atop C^6H^4_N(CH^3)^2}$, erhielten W. Michler und G. Moro [7]) beim Erwärmen von Dimethylanilin mit Trichlormethylsulfochlorid. Es entwickelt sich viel SO^2. Die Reactionsmasse wird mit Wasser erhitzt; es destillirt Dimethylanilin ab; der Rückstand gab an Aether die Verbindung ab, die beim Verdunsten des Aethers in hübschen, rhomboëdrischen Krystallen zurückblieb; Schmp. 152°. Chloroplatinat, $(C^{17}H^{20}N^2OHCl)^2PtCl^4$ [?]. Die Bildung der Base wird veranschaulicht durch folgende Gleichungen:

1) Berl. Ber. **12**, 60.
2) Berl. Ber. **12**, 463; Arch. sc. ph. nat. [3] **1**, 460.
3) Berl. Ber. **12**, 1079.
4) Berl. Ber. **12**, 1080 (Privatmittheil. an C. Gr.).
5) Berl. Ber. **12**, 693; Bull. soc. chim. **31**, 488.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 431.
7) Berl. Ber. **12**, 1169.



$$2C^6H^5N(CH^3)^2 + CCl^3SO^2Cl = SO^2 + 2HCl + CCl^2\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\text{-}N(CH^3)^2\\C^6H^4\text{-}N(CH^3)^2\end{matrix}\right.$$



$$CCl^2\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\text{-}N(CH^3)^2\\C^6H^4\text{-}N(CH^3)^2\end{matrix}\right. + H^2O = 2HCl + CO\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\text{-}N(CH^3)^2\\C^6H^4\text{-}N(CH^3)^2\end{matrix}\right.$$

Aus der durch Aether extrahirten Masse lässt sich durch Ammoniak neben Dimethylanilin noch Tetramethyldiamidodiphenylmethan abscheiden.

Friedel, Crafts und Ador [1]) haben die schon früher beschriebene Anwendung des Aluminiumchlorids bei der Synthese von aromatischen Ketonen weiter ausgedehnt und mit Hülfe derselben dargestellt: **p-Tolylphenylketon** aus Toluol und Benzoylchlorid und aus Benzol und p-Toluylchlorid. Dieses Keton gibt beim Erhitzen für sich kein Wasser ab. *o-Tolylphenylketon* aus Benzol und o-Toluylchlorid, flüssig, Sdp. 306—307°, verliert beim langen Kochen Wasser und geht in einen Kohlenwasserstoff über, der noch nicht näher untersucht; ausserdem bildet sich *Anthrachinon.* Neben p-Tolylphenylketon bildet sich bei der ersten Reaction stets noch ein flüssiges Keton, wohl m-Tolylphenylketon. Aus p-Toluylsäurechlorid und Benzol entsteht ausserdem stets noch ein Oel, welches gegen 325° siedet und mit Kalilauge gekocht Terephtalsäure liefert. Durch Erhitzen von p-Tolylphenylketon mit HJ (Sdp. 127°) erhielt man einen bei 269—270° siedenden Kohlenwasserstoff, der bei —16° nicht erstarrt. *m-Toluylsäure* wurde mit Hülfe ihres Aethylesters (Sdp. 224,5—226,5°) gereinigt; sie schmolz bei 105°; ihr Chlorid siedete bei 218° und gab mit Benzol und Aluminiumchlorid neben *Anthrachinon* ein bei 305—311° siedendes Keton, welches mit HJ erhitzt einen bei 268—269,5° siedenden Kohlenwasserstoff lieferte. Die *o-Toluylsäure* wurde aus o-Toluidin dargestellt. Aethylester, Sdp. 219,5° bei 713 Mm. Chlorid, Sdp. 211° bei 733 Mm. Das o-Tolylphenylketon gibt leicht Wasser ab und gibt mit Zink reichlich Anthracen. Verff. vergleichen das Verhalten der 3 Tolylphenylketone beim Erhitzen, sowie das Verhalten der durch Reduction daraus entstehenden Kohlenwasserstoffe (Benzyltoluole) beim Erhitzen mit PbO. Nur das o-Benzyltoluol aus o-Tolylphenylketon gibt hiebei Anthracen (Ador und Rilliet). *Mono***benzoyldurol** und *Dibenzoyldurol* aus α-Durol und Benzoylchlorid. Das *Benzoyldurol* schmilzt bei 119° (Luftthermometer) und siedet bei 343 bis

---

1) Arch. sc. ph. nat. [3] **1**, 124; 261; **2**, 69; Compt. rend. **88**, 880; theilweise auch (soweit Toluylverbind. betr.) Berl. Ber. **12**, 2298; Arch. sc. ph. nat. [2] **2**, 420 (Ador und Rilliet).

343,5°; Dampfd. 8,17; schmelzendes Kali verwandelt es in Benzoësäure und Durol, Brom in Benzoylbromid und *Monobromdurol,* welch' letzteres weiter in Dibromdurol (Schmp. 202—203°) übergeführt wird; nebenbei scheint ein Bromsubstitutionsproduct des Benzoyldurols zu entstehen; ferner soll noch ein flüssiger Körper gebildet werden, der mit Brom ein bei 224—225° schmelzendes Product $C^{17}H^{18}Br^{6}O$ gibt, selbst ohne Entwicklung von HBr destillirt und dabei nadelförmige Krystalle, Schmp. 190—195°, liefert. Die Reduction mit HJ und Phosphor gab neben *Benzyldurol,* $C^6H(CH^3)^4\text{_}CH^2C^6H^5$, Schmp. 60,5°, Sdp. gegen 310°, noch einige andere, noch nicht genau untersuchte Verbindungen. *Dibenzoyldurol,* $C^6(CH^3)^4(COC^6H^5)^2$, schmilzt bei 269—270° und siedet bei über 380°; bildet kleine Prismen; schmelzendes Kali liefert Benzoësäure und Durol. Dibenzoyldurol entsteht auch aus Benzoyldurol und Benzoylchlorid (*Benzophenon* wird von Benzoylchlorid nicht angegriffen).

Durch *Oxydation von Benzoyldurol,* $C^6H(CH^3)^4\text{_}CO\text{_}C^6H^5$, mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielten F. Meyer und E. Ador [1]) ein Gemenge von Säuren, deren eine, ziemlich löslich in Wasser, in Nadeln krystallisirte und bei 210° schmolz. Die Zusammensetzung des in feinen Nadeln krystallisirenden Bariumsalzes stimmte zur Formel $C^6H(CH^3)^3(COO)^2Ba$. Ein anderes, in Wasser lösliches Bariumsalz stimmte zur Formel $C^6H(COOba)^5$. Ausserdem fanden Verff. noch eine nahezu unlösliche Säure, aus Alkohol in Nadeln krystallisirend, Schmp. 180°, sublimirbar und destillirbar; liefert ein beim Eindampfen sich zersetzendes Ammoniumsalz. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung bleibt viel Keton unangegriffen; in saurer Lösung wird es durch $KMnO^4$ zum grössten Theil zerstört; mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnte Salpetersäure gab die besten Resultate. Nach zweitägigem Kochen mit solcher Salpetersäure erhielt man: 1) eine Säure, zum grössten Theil schmelzend bei 85°, höher erhitzt wieder fest werdend und bei 173° wieder schmelzend, in Wasser unlöslich; Bariumsalz, $C^6H{\lt}^{(CH^3)^2}_{COC^6H^5}(COO)^2Ba + 2\frac{1}{2}H^2O$, feine, seideglänzende Nadeln. 2) Eine in Wasser ebenfalls unlösliche Säure, welche über 300° unter Zersetzung schmilzt; Bariumsalz enthält 34% Ba. 3) Zwei in kochendem Wasser lösliche Säuren; die weniger lösliche schmilzt bei 174°;

1) Arch. sc. ph. nat. [3] 2, 81.

die in grösserer Menge auftretende löslichere Säure krystallisirt undeutlich und schmilzt nicht bei 280°; das Bariumsalz, $C^6H\begin{matrix}-CO-C^6H^5\\ \equiv(COOba)^4\end{matrix} + H^2O$, krystallisirt in Rhomben, mit abgestumpften Ecken.

Aus Hydrochinondibenzoyläther (farblose, seideglänzende Nadeln, Schmp. 199°), Benzoylchlorid und Chlorzink oder Chloraluminium wurde von O. Doebner [1]) das **Dibenzoylhydrochinon**, $(C^6H^5CO)^2C^6H^2(OH)^2$, dargestellt. Die Reactionsmasse wurde durch alkohol. Kali verseift und durch Kohlensäure das neue Phenol aus der Lösung ausgeschieden. Aus Alkohol krystallisirt es in gelben Nadeln, Schmp. 207°. Dibenzoyläther des Dibenzoylhydrochinons bildet farbose Blätter, Schmp. 146°.

W. Städel und E. Sauer [2]) berichten über **Dioxybenzophenon.** Im weiteren Verlaufe ihrer Untersuchungen über nitrirte Benzophenone haben Verff. auch das bei 148—149° schmelzende Dinitrobenzophenon reducirt, dabei das von Chancel und Laurent zuerst beschriebene, später von Städel und H. Prätorius näher untersuchte Flavin erhalten und aus diesem mit Hülfe von Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure ein dem früher beschriebenen [3]) isomeres Dioxybenzophenon, welches sie als β-Verbindung bezeichnen wollen, erhalten. Das *β-Dioxybenzophenon,* $C^{13}H^{10}O^3$, ist in Wasser viel leichter löslich als die α-Verbindung und krystallisirt daraus in kleinen, weissen, sternförmig gruppirten Nadeln; Schmp. 161—162°. Der *Dibenzoyläther*, $C^{13}H^8O^3(C^7H^5O)^2$, aus β-Dioxybenzophenon und Benzoylchlorid beim starken Erhitzen, krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Blättchen und schmilzt bei 101—102°. Der *Diacetäther,* $C^{13}H^8O^3(C^2H^3O)^2$, bei gelindem Erwärmen von β-Dioxybenzophenon mit Acetylchlorid entstehend, krystallisirt aus Alkohol ebenfalls in Blättchen; Schmp. 89—90°. Erhitzt man β-Dioxybenzophenon mit schmelzendem Kalihydrat, so zersetzt es sich leicht in Phenol und p-Oxybenzoësäure.

DIPHENYL- UND DIPHENYLMETHANGRUPPE.

Nach **Perchlorirungsversuchen** von Zetter, Ruoff und Moé [4]) liefern alle Diphenylderivate Perchlordiphenyl, so z. B. auch Ditolyl: Perchlordiphenyl und CCl^4, während Dibenzyl in Perchlor-

1) Berl. Ber. 12, 661.
2) Dissert. v. Sauer, Tübingen 1879; vergl. auch Berl. Ber. 13, 836.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 435; 1878, 433.
4) Berl. Ber. 12, 677.

benzol und C^2Cl^6 umgewandelt wird. Nur *Phenanthren* gibt Perchlorbenzol und kein Perchlordiphenyl. Verff. halten es daher für möglich, dass der Kohlenwasserstoff nicht so constituirt sei, wie man seither angenommen, sondern möglicherweise nach der Formel C^6H^4=CH_CH=C^6H^4 und dass sich erst bei der Oxydation Diphenylabkömmlinge bilden.

H. Schmidt[1]) beschreibt in einer ausführlichen Abhandlung die Producte, welche beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch glühende Röhren neben **Diphenyl** entstehen. Bekanntlich sind von G. Schultz darunter schon nachgewiesen **Diphenylbenzol**, *Isodiphenylbenzol* und *Benzerythren*. Verf. findet ausserdem einen neuen *Kohlenwasserstoff* (Schmp. 196°) und ölige Producte. Verf. beschreibt ferner folgende Derivate dieser Körper: *Dinitrodiphenylbenzol*, Schmp. 277° (Krystallbeschr. siehe Abh.), gibt bei Oxydation eine bei 290° schmelzende Nitrosäure. Da Verf. vermuthete, diese Säure könne *nitrirte p-Diphenylcarbonsäure* sein, so nitrirte er Diphenylcarbonsäure, erhielt aber nur eine bei 252° schmelzende Säure. *Trinitrodiphenylbenzol*, Schmp. 195° (Krystallbeschr. siehe Abh.), wird von Chromsäure nicht angegriffen; liefert bei Reduction eine bei 195° schmelzende Base. *Trinitroisodiphenylbenzol*, Schmp. 200°, wird von Chromsäure nicht angegriffen; gibt bei Reduction eine bei 288° schmelzende Base. Wird Isodiphenylbenzol oxydirt, so entsteht *p-Diphenylcarbonsäure*, eine neue bei 160° schmelzende Säure, welche in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei Destillation mit Kalk Diphenyl liefert, ferner Benzoësäure und Terephtalsäure.

γ-*Diamidodiphenyl*[2]) ist nach Untersuchungen von G. Schultz[3]) *Diamidofluoren*. Die Darstellung und Eigenschaften des δ-*Diamidodiphenyls*[2]), welches neben Benzidin aus Hydrazobenzol entsteht, werden von H. Schmidt und G. Schultz[4]) genauer beschrieben, ebenso die Acetverbindungen aus beiden. Sehr sorgfältig werden vor Allem die Unterschiede zwischen Benzidin und δ-Diamidodiphenyl hervorgehoben. In einer zweiten Mittheilung beschreiben dann H. Schmidt und G. Schultz[5]) ausführlich die aus Benzidin und aus δ-Diamidodiphenyl entstehenden **Diphenole**. Bezüglich der Diphenole kommen Verff. zum Schlusse, dass ausser den beiden von Barth und Schreder[6]) als α- und β-*Diphenol* bezeichneten

1) Inauguraldiss. Strassburg 1879.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 390.
3) Berl. Ber. **12**, 235.
4) Berl. Ber. **12**, 486.
5) Berl. Ber. **12**, 490; ausführl. Inauguraldiss. v. H. Schmidt, Strassburg, 1879.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 390.

Körpern nur noch ein γ- und ein δ-Diphenol existiren. *γ-Diphenol* (Schmp. 272°) entsteht aus Benzidin (Griess [1])), aus Diphenyldisulfosäure (Engelhardt und Latschinoff [2]) und bei Destillation von Dioxyphenylbenzoësäure mit Kalk (siehe unten); *δ-Diphenol* (Schmp. 161°) entsteht beim Schmelzen von phenol-p-sulfosaurem Alkali mit KOH (Lincke [3])) oder aus δ-Diamidodiphenyl (siehe unten). — Verff. beschreiben nun sehr eingehend zuerst *γ-Diphenol*, aus Benzidin und aus Diphenyldisulfosäure dargestellt; Dampfd. im Schwefeldampf 6,5; Acetanhydrid lieferte eine Diacetverbindung, Schmp. 159—160°. Bei Einwirkung von PCl^5 auf dieses γ-Diphenol erhielten Verff. eine bei 126° schmelzende Substanz, vielleicht ein gechlortes Diphenol, das bei 148° schmelzende *Di-p-chlordiphenyl*, welches von Griess aus dem Chloroplatinat der Diazoverbindung aus Benzidin, und von Kramers [4]) aus Diphenyl, $SbCl^3$ und Chlor und aus Chlorbenzol in der Glühhitze erhalten worden war und bei der Oxydation p-Chlorbenzoësäure lieferte, ferner ein bei 179° schmelzendes *Pentachlordiphenyl*, $C^{12}H^5Cl^5$, welches O. Doebner [5]) als *Dichlordiphenyl* bezeichnet hatte. Die Versuche von Griess und von Kramers zur Darstellung von $C^{12}H^8Cl^2$ wurden wiederholt, letztere mit der Abänderung, dass statt $SbCl^3$ Jod angewandt wurde. Verff. bestätigen die Angaben von Griess und von Kramers. Aus dem bei 148° schmelzenden Dichlordiphenyl erhielten Verff. durch Nitriren ein in Nadeln krystallisirendes, bei 140° schmelzendes *Dinitrodichlordiphenyl*. Dasselbe Diphenol haben Verff. nun auch durch Destillation der Dioxyphenylbenzoësäure erhalten. Letztere wurde aus Diphenylenketon dargestellt. Dieses wurde mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 250—260° erhitzt und gab eine *Diphenylenketondisulfosäure*,

$$\begin{array}{l} C^6H^3{-}SO^3H \\ \;\;|\quad\;\; \rangle CO \\ C^6H^3{-}SO^3H \end{array}$$

deren Ca-salz ein amorphes Pulver bildet. Schmelzen von deren Kaliumsalz mit KOH führte zur *Dioxyphenylbenzoësäure*,

$$\begin{array}{l} C^6H^3OHCOOH \\ \;| \\ C^6H^4OH \end{array}$$

welche bei 270° schmilzt. Mit Kalk destillirt liefert sie γ-Diphenol. *δ-Diphenol* stellten Verff. aus dem δ-Diamidodiphenyl nach bekannter Methode dar. Schmp. 161°; Sdp. 342; Dampfd. 6,25. Diacetververbindung, Schmp. 94°. Das nach Lincke's Verfahren dargestellte

---

1) J. pr. Ch. **101**, 92.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 294 (vergl. Berl. Ber. **4**, 561).
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 295.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 282; 427.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 298.

Diphenol zeigt dieselben Eigenschaften und sind danach Lincke's Angaben zu corrigiren.

R. Möhlau [1]) beschreibt das aus o-Hydrazophenetol beim Erwärmen mit Salzsäure entstehende *o-Diamidodiphenetol*,

$$\begin{array}{l} C^6H^3(NH^2)(OC^2H^5) \\ | \\ C^6H^3(NH^2)(OC^2H^5) \end{array}$$

[2]), genauer. Es krystallisirt in farblosen Nadeln oder Blättchen; Schmp. 117°; bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung destillirend; in kaltem Wasser fast unlöslich, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Mit HJ erhitzt liefert es *o-Diamidodioxyphenyl*. Salzsaures o-Diamidodiphenetol, $C^{16}H^{20}N^2O^2\,2HCl$, prismatische Tafeln oder lange, concentrisch gruppirte dünne Nadeln; nicht unzersetzt schmelzbar; wirkt in wässriger Lösung als kräftiges Reductionsmittel und scheidet aus Silbernitrat, Goldchlorid und Platinchlorid die Metalle ab; gibt mit Eisenchlorid prachtvoll rothe Färbung. Chlorostannat, $C^{16}H^{20}N^2O^2\,2HCl + 2SnCl^2$, schöne, rhombische Plättchen. Chloroplatinat, $C^{16}H^{20}N^2O^2\,2HCl + PtCl^4$, leicht zersetzlicher, gelber Niederschlag. Sulfat, $C^{16}H^{20}N^2O^2H^2SO^4$, glänzende Nadeln. Nitrat, $C^{16}H^{20}N^2O^2\,2HNO^3$, farblose Nadeln.

Tetraoxäthylbenzidin siehe pag. 325 bei Hydrochinon.

Oxydirt man nach G. Magatti [3]) das bei 270° schmelzende **Diphenol** (γ) (aus Diphenyldisulfosäure) mit Kaliumbichromat in Eisessig, so erhält man eine amorphe Substanz, die sich in Schwefelsäure mit prachtvoll kornblumenblauer Farbe löst.

Diphenole. L. Barth und J. Schreder [4]).

Isodiphensäure [5]) ist von R. Fittig und H. Liepmann [6]) aus Diphenylenketoncarbonsäure dargestellt worden. *Dimethylester*, $C^{12}H^8(COOCH^3)^2$, aus Säure, Methylalkohol und conc. Schwefelsäure, farblose, trikline Krystalle; Schmp. 69,5°. (Krystallbeschr. siehe Abh.) *Aethylester*, dicke, farblose Flüssigkeit. Chromsaures Kalium und Schwefelsäure oxydiren die Isodiphensäure zu Isophtalsäure [die isomere Diphensäure wird ganz verbrannt (Hummel [7])]. Constitution der Isodiphensäure siehe bei Fluoranthen.

Beim Schmelzen von **Carbazol** mit Oxalsäure erhielt W. Suida [8]) eine blaue Masse, welche nach dem Auskochen mit Wasser und

---

1) J. pr. Ch. [2] **19**, 381.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 305.
3) Berl. Ber. **12**, 1863.
4) J. pr. Ch. [2] **19**, 22; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 390.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 395.
6) Ann. Ch. **200**, 9.
7) Ann. Ch. **193**, 130.
8) Berl. Ber. **12**, 1403; Wien. Anz. 1879, 132.

Benzol einen Körper hinterlässt, der in Alkohol gelöst, nach dem Verdunsten des letzteren in mikroskopischen, kupferglänzenden Krystallaggregaten zurückbleibt. Der Körper hat die Formel $C^{13}H^{9}NO$. Seine Entstehung kann am einfachsten nach folgender Gleichung gedacht werden: $C^{12}H^{9}N + C^{2}H^{2}O^{4} = C^{13}H^{9}NO + CO^{2} + H^{2}O$. Der Körper ist unlöslich in Wasser, Benzol und Petroleumäther, dagegen ziemlich leicht mit intensiv blauvioletter Farbe löslich in Alkohol und Eisessig. Der Körper zeigt saure und basische Eigenschaften. Er löst sich in alkalischen Flüssigkeiten unter Entfärbung, und scheidet sich aus diesen Lösungen auf Zusatz von Säuren wieder ab. Zur Gewinnung der Kaliumverbindung löst man den blauen Körper in Alkohol und setzt alkoholische Kalilauge hinzu. Die entfärbte Flüssigkeit lässt auf Zusatz von Wasser einen gelblichen, amorphen Niederschlag fallen, der rasch filtrirt mit 50procentigem Alkohol gewaschen und getrocknet wird. Man muss bei diesen Operationen möglichst rasch verfahren, da sich die Metallverbindungen ungemein leicht zersetzen, wobei die Masse wieder blau wird. Die basischen Eigenschaften des blauen Körpers zeigen sich durch die bedeutend leichtere Löslichkeit in den Lösungsmitteln, den Uebergang der Farbe in ein reines Blau nach Zusatz von Säuren und hauptsächlichst dadurch, dass die alkoholische, mit Salzsäure versetzte Lösung auf Zusatz von Platinchlorid Niederschläge gibt, die als Verbindungen der salzsauren Base mit Platinchlorid anzusehen sind. Die Analysen solcher Platinverbindungen von verschiedenen Darstellungen gaben leider keine übereinstimmenden Werthe. Kalte, concentrirte Schwefelsäure löst den blauen Körper mit rein blauer Farbe auf, doch wird aus dieser Lösung der ursprüngliche Körper auf Zusatz von Wasser nicht mehr ausgeschieden; die Lösung zeigt jedoch noch das eigenthümliche Verhalten gegen Alkalien und Säuren. Salpetersäure färbt den Körper braun und löst ihn beim Erhitzen mit schön carminrother Farbe. $N^{2}O^{3}$ in Eisessiglösung eingeleitet erzeugt einen grünen Niederschlag. »Schmelzendes Kali verändert den Körper nicht, indem der entfärbte Körper auf Zusatz von Säuren wieder blau wird.« Beim Erhitzen für sich verkohlt der blaue Körper ohne zu schmelzen und es tritt der Geruch nach Carbazol auf. Acetanhydrid erzeugt ein in allen Lösungsmitteln unlösliches Acetylderivat, $C^{13}H^{8}NO(C^{2}H^{3}O)$; Salpetersäure (1,45 spec. Gew.) gibt ein *Tetranitroproduct*, $C^{13}H^{7}(NO^{2})^{4}NO^{2}$, hellgelb, amorph; nebenbei entsteht ein ebenfalls amorphes *Dinitroproduct*, $C^{13}H^{9}(NO^{2})^{2}NO^{2}$. Brom in Eisessig bildet Bromsubstitutionsproducte. Verf. ist geneigt die Verbindung

als inneres Anhydrid der **o-Amidophenylbenzoësäure** zu betrachten und ihr die Formel $\begin{array}{l} C^6H^4\text{—}CO \\ | \quad\quad | \\ C^6H^4\text{—}NH \end{array}$ zu geben.

Ellagsäure ist neuerdings von L. Barth und G. Goldschmiedt[1]) eingehend untersucht worden. Die Formel ist $C^{14}H^6O^8$. Sie verbindet sich mit 2 Mol. H^2O, welche jedoch bei 120° vollständig entweichen. Erhitzt man wasserhaltige Ellagsäure mit conc. Chlor- oder Jodwasserstoffsäure, so erhält man nach dem Erkalten wasserfreie Ellagsäure in schönen Krystallen. Das Natronsalz der Ellagsäure ist $C^{14}H^4Na^2O^8$ (bei 110° getrocknet). Die Acetylverbindung, durch Erhitzen von Ellagsäre mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhalten, allem Anschein nach $C^{14}HO^8(C^2H^3O)^5$ [die Acetylbestimmung liess sich nach dem Schiff'schen Verfahren nicht ausführen]. Schmelzendes Aetzkali erzeugt ein als β-Hexaoxydiphenyl und schmelzendes Aetznatron ein als γ-Hexaoxydiphenyl bezeichnetes Product. Als Zwischenproduct lässt sich beim Erhitzen mit Kali(lauge) leicht ein *Hexaoxydiphenylenketon* isoliren. Als α-Hexaoxydiphenyl wird das von C. Liebermann aus *Coerulignon* erhaltene bezeichnet. Verff. beschreiben diese Körper sehr ausführlich, ebenso deren Reactionen. Wir geben im Folgenden eine vergleichende Uebersicht über die drei Hexaoxydiphenyle. (Beide neuen Hexaoxydiphenyle gaben mit Zinkstaub erhitzt reichlich Diphenyl. *Digallussäure* gab unter gleichen Umständen kein Diphenyl.)

Hexaoxydiphenyl.

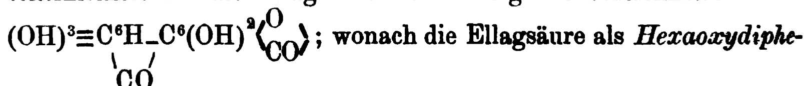
	α	β	γ
Aeussere Form	wohlausgebildete, lebhaft silberglänzende Blätter, oft rosettenartig gruppirt, lagern sich aufeinander und sehen dann wie Silberfolie aus.	farblose kleine Nadeln.	glänzende farblose Nadeln von manchmal beträchtlicher Grösse, leicht grau werdend.
Schmelzpunkt	—	nicht bestimmbar wird um 250° schwarz	nicht bestimmbar, wird um 230° schwarz.

1) Wien. Ber. **79**, II. März 1879; Berl. Ber. **12**, 1237; vorläufige Mittheil. Wien. Anz. 1879, 90.

	α	β	γ
Löslichkeit	in Wasser nicht gerade schwer, in Alkohol leicht	in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht, schwer in kaltem, etwas leichter in kochendem Alkohol, schwer in siedendem Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform.	in Wasser schwerer als β, in Alkohol ziemlich leicht, wenig in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform.
Mit Kalihydrat	prachtvoll blauviolett, unbeständig, wird missfarbig und braun	prachtvoll blauviolett, unbeständig, wird blutroth und gelbbraun	blutroth, wird braun, dann prachtvoll smaragdgrün, schliesslich gelb.
Mit Eisenchlorid	missfarbig blaugrauer Niederschlag	intensiv gelbbraune Färbung verblassend, auf Zusatz von wenig Sodalösung blau, von mehr rothviolett wie Chamäleonlösung, beim Stehen kirschroth dann braun werdend, wenn viel Eisenchlorid zugesetzt wird, durch Soda braune Eällung	grün verblassend, auf Zusatz von wenig Sodalösung blauviolett, von mehr rothviolett, beim Stehen braun werdend, wenn viel Eisenchlorid zugesetzt wird, mit Soda schwarzbraune Flocken.
Mit Eisenoxydulsalzen	—	blaue Färbung, beim Stehen dunkelblaue Flocken	wie β.
Mit essigsaurem Blei	grüner, sehr bald schwarz werdender Niederschlag	weisser, sehr schnell blau, blaugrau und dunkelwerdender Niederschlag	missfärbig brauner Niederschlag.
Mit essigsaurem Kupfer	im ersten Augenblicke röthliche Färbung, die bald in Königsblau übergeht, allmälige Abscheidung blauer Flocken	rothbraune Flocken.	schmutzig blauer Niederschlag
Acetylverbindung	farblose, säulenartige Krystalle, Schmelzpunkt 145°	weisse, grosse, harte Prismen, Schmelzpunkt 170°	—

Das *Hexaoxydiphenylenketon* schmilzt bei sehr hoher Temperatur, beim Erhitzen im Haarröhrchen bis 250° tritt Schwärzung ohne Schmelzen ein. Es löst sich selbst in heissem Wasser ziem-

lich schwer, in kaltem ist es fast ganz unlöslich; in Alkohol, selbst kaltem, ist es sehr leicht, hingegen schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Gegen Reagentien zeigt es folgendes Verhalten: Eine Spur kaustisches Alkali zu einer wässrigen Lösung gebracht, gibt eine gelbbraune Reaction, die namentlich beim Schütteln sehr schnell durch dunkel-gelbroth in ein feuriges Carmin übergeht; beim Verdünnen wird die Lösung gelb. Macht man eine alkoholische Lösung alkalisch, so bildet sich ein grüner Niederschlag, der auf Zusatz von Wasser mit obiger carminrother Farbe in Lösung geht. Eisenchlorid färbt eine ganz verdünnte Lösung blaugrün, die Farbe wird beim Stehen heller; bei concentrirteren Lösungen scheidet sich ein blauschwarzer Niederschlag ab, der in viel Wasser löslich ist. Sodalösung bringt in diesen Flüssigkeiten, je nach der Concentration, eine rothe oder braune Färbung oder einen braunen Niederschlag hervor. Eisenoxydullösungen geben mit Hexaoxydiphenylenketon auch die bekannte Pyrogallussäurereaction: blaue Färbung mit nachfolgender Ausscheidung dunkelblauer Flocken. Essigsaures Blei gibt einen hellgrünen, schnell dunkler werdenden, flockigen Niederschlag. Essigsaures Kupfer gibt eine dunkelgrüne Färbung. Gegen kohlensaures Natron verhält sich das Keton wie gegen kaustische Alkalien, indem zugleich Kohlensäure entwickelt wird. Auf Grund vorstehender Versuche stellen Verff. einige Formeln auf, als deren wahrscheinlichste für die Ellagsäure sie die folgende bezeichnen:



$(OH)^3{\equiv}C^6H{-}C^6(OH)^2\langle{}^{O}_{CO}\rangle$ (mit CO-Brücke zwischen C^6H und C^6); wonach die Ellagsäure als *Hexaoxydiphenylenketoncarbonsäureanhydrid* zu bezeichnen wäre. Auch H. Schiff [1]) äussert sich, theilweise im Anschluss an die Abhandlung von B. und G., über Ellagsäure, ohne wesentlich Neues zu bringen. Ellagsäure soll sich nach H. Sch. leicht bilden können, wenn man Galläpfel schimmeln lässt oder wenn man eine Gerbsäurelösung, mit Galläpfelaufguss versetzt, einige Zeit sich selbst überlässt.

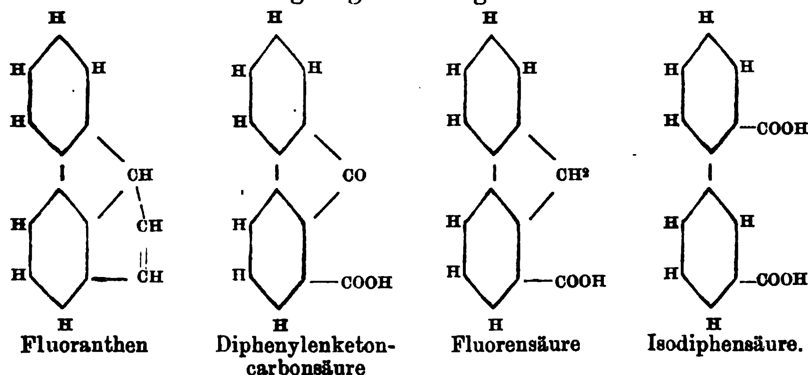
Fluoranthen ist von R. Fittig und H. Liepmann [2]) näher beschrieben worden. Zuerst beschreiben Verff. die Darstellung des Kohlenwasserstoffs. Dampfd. 6,639 und 6,637. *Fluoranthenchinon*, $C^{15}H^8O^2$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, rothen Nadeln, Schmp. 188° [3]). Mit dem Fluoranthen bildet dieses Chinon eine in langen, rubinrothen Nadeln krystallisirende, bei 102° schmelzende Verbin-

1) Gaz. ch. it. **9**, 514, Berl. Ber. **12**, 1533.

2) Ann. Ch. **200**, 1; vgl. auch Jahresbericht f. r. Ch. 1877, 499; 1878, 470.

3) Vergl. auch Ann. Ch. **193**, 149.

dung $C^{15}H^{8}O^{2} + 2C^{15}H^{10}$; vom Kohlenwasserstoff lässt es sich nicht durch Krystallisation, wohl aber durch Behandlung mit Natriumdisulfitlösung, worin sich das Chinon auflöst, trennen. Ferner wird eingehend die Darstellung der *Diphenylenketoncarbonsäure* und einer *Nitrodiphenylenketoncarbonsäure,* $C^{14}H^{7}(NO^{2})O^{3}$, beschrieben. Letztere krystallisirt aus absolutem Alkohol in sehr schönen, goldgelben Nadeln; Schmp. 245—246°; Bariumsalz, $C^{14}H^{6}NO^{5}ba + 2H^{2}O$, lange, hellgelbe Nadeln, selbst in siedendem Wasser schwer löslich. Diphenylenketoncarbonsäure lässt sich quantitativ in *Isodiphensäure* [1]) verwandeln. Wird Diphenylenketoncarbonsäure, in Wasser suspendirt, mit Natriumamalgam in Berührung gelassen und durch zeitweiligen Zusatz von Salzsäure dafür gesorgt, dass die Masse nicht zu stark alkalisch wird, so erhält man eine Säure, welche isomer mit Friedländer's [2]) Fluorencarbonsäure ist und mit dem Namen *Fluorensäure* belegt wurde. Sie hat die Formel $\begin{matrix} C^{6}H^{4} \\ | \\ C^{6}H^{3} \end{matrix} \!\!>\!\! \begin{matrix} CH^{2} \\ COOH \end{matrix}$; sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen Krystallen; in siedendem Wasser nur spurenweise löslich; Schmp. 245—246°; sublimirbar ohne Zersetzung; Bariumsalz, $(C^{14}H^{9}O^{2})^{2}Ba + 3H^{2}O$, silberglänzende Schuppen; Calciumsalz, $(C^{14}H^{9}O^{2})^{2}Ca + 2\frac{1}{2}H^{2}O$, zarte, weisse Nadeln; Aethyläther, $C^{14}H^{9}O^{2}C^{2}H^{5}$, aus Alkohol in glänzenden, farblosen Prismen krystallisirend; Schmp. 53,5°. Mischt man Fluorensäure innig mit Kalk und erhitzt die Mischung, so erhält man Fluoren. Chromsäuremischung verbrennt die Fluorensäure, wie es scheint, vollständig; Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erzeugt Diphenylenketoncarbonsäure. Am Schlusse der Abhandlung besprechen Verff. die Constitution des Fluoranthens und kommen zur Aufstellung folgender aufgelöster Formeln:



Fluoranthen — Diphenylenketoncarbonsäure — Fluorensäure — Isodiphensäure.

1) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 395. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 431.

Diese Formel der Isodiphensäure stützen Verff. auf die Thatsache, dass diese Säure glatt in Diphenylketon, andrerseits durch Oxydation glatt in Isophtalsäure verwandelt wird (siehe pag. 430 bei Isodiphensäure).

Tetramethyldiamidodiphenylmethan, $CH^2\left\langle\begin{matrix}C^6H^4N(CH^3)^2\\C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}\right.$, entsteht nach Hanhart[1]) aus Dimethylanilin und $CHCl^3$, CCl^4 oder CH^2J^2, nach Oscar Doebner[2]) aus Dimethylanilin und CH^2J^2, nach W. Michler und G. Moro[3]), W. Michler und Fritz Salathé[4]), W. Michler und Karl Meyer[5]) aus Dimethylanilin und Trichlormethylsulfochlorid, α- oder β-Naphtalinsulfochlorid, Benzolsulfochlorid oder Toluolsulfochlorid. Die durch Krystallisation aus Alkohol gereinigte Base stellt grosse, glänzende, verästelte Blätter dar. Sie ist unlöslich in kaltem sowohl wie in heissem Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, sowie leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich. Schmp. 90° (O. D.), 91° (M. u. Moro). In starken Säuren leicht löslich, durch Alkalien fällbar. Bei Oxydation mit Chromsäuremischung oder Braunstein und Schwefelsäure liefert sie Chinon. Versetzt man die neutrale Lösung des Sulfats der Base mit gepulvertem Braunstein, so tritt eine bald wieder verschwindende Blaufärbung auf; dauernd ist die Färbung bei Anwendung des Acetats. Wenig Jod erzeugt mit der alkoholischen Lösung der Base smaragdgrüne Färbung. Jodhydrat, $C^{17}H^{22}N^2\,2HJ$, grosse Tafeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (O. D.). Chloroplatinat, $[C^{17}H^{22}N^2\,2HCl]PtCl^4$. Mit CH^3J verbindet sie sich zum Jodid einer Ammoniumbase, $C^{17}H^{22}N^2\,2CH^3J$, grosse Krystalle. Dieses gibt mit AgCl ein in Nadeln krystallisirendes Chlorid, $C^{17}H^{22}N^2\,2CH^3Cl$. Löst man die Base in Alkohol, fügt Salzsäure und dann Natriumnitrit zu, so erhält man eine Nitrosoverbindung in gelben, bei 165° schmelzenden Nadeln (M. u. Moro). Nach O. Döbner entstand die Base auch einmal als Nebenproduct der Malachitgrünfabrikation unter abnormen Verhältnissen.

Ditolylmethan, $(CH^3\text{-}C^6H^4)^2{=}CH^2$, aus Dimethylbenzophenon (Schmp. 92°, aus Phosgen und Toluol) durch Erhitzen mit HJ und P. siedet nach E. Ador und A. Rilliet[6]) bei 285,5—286,5° und

1) Berl. Ber. **12**, 680.
2) Berl. Ber. **12**, 810.
3) Berl. Ber. **12**, 1168.
4) Berl. Ber. **12**, 1789.
5) Berl. Ber. **12**, 1791.
6) Berl. Ber. **12**, 2302; Arch. sc. ph. nat. [2] **2**, 426.

schmilzt bei 22—23°. Dibromproduct, Schmp. 115°; Dinitroproduct 164° (siehe auch Weiler [1])).

Als **Tolylphenol** bezeichnet G. Mazzara [2]) eine bei Einwirkung von Xylylchlorid auf Phenol, in Gegenwart von Zink entstehende Verbindung. Das zu dieser Reaction verwendete Xylylchlorid siedete bei 190—195°. Die Reaction auf Phenol ist ziemlich heftig; es entweichen Ströme von Salzsäuregas; zuletzt muss erwärmt werden. Das flüssige Product wird im luftverdünnten Raum (bei 8 Mm.) destillirt, wobei zwischen 235—260° eine farblose Flüssigkeit übergeht, während eine zähe Masse in der Retorte zurückbleibt. Durch Rectification im Vacuum erhält man das Product rein. Bei 8 bis 10 Mm. Druck siedet es bei 250—255°. Es ist flüssig, besitzt schwachen Phenolgeruch, ist nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Chloroform und in Aetzalkalien löslich; wird selbst bei starker Abkühlung nur zähe. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{14}H^{14}O$ [3]). Mit Acetylchlorid reagirt die Verbindung in der Kälte; es entstehen Salzsäure und ein flüssiges, bei 250° unter 9 Mm. Druck siedendes Acetylderivat, $C^{14}H^{13}O(C^2H^3O)$, welches schon an feuchter Luft unter Bildung von Essigsäure zersetzt wird. Beide Verbindungen geben keine Eisenreaction.

Leitet man trockenes Chlorgas über ein wieder erstarrtes Gemisch von **Dibenzyl** mit wenig Jod, so entsteht *Dichlordibenzyl*, $C^6H^4Cl_CH^2_CH^2_C^6H^4Cl$, aus Alkohol in schönen, glänzenden Nadeln, die sich fettig anfühlen, krystallisirend, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich, Schmp. 112°; gibt bei Oxydation p-Chlorbenzoësäure. Leitet man Chlor über eine gepulverte Mischung von Dibenzyl und Jod, so entsteht *Stilben* (Toluylen), dessen Dibromid bei 235° unter vollständiger Zersetzung schmolz. Mit Dibenzyldampf in Berührung erzeugt Chlor zuerst bei 120° schmelzendes, in glänzenden Blättchen krystallisirendes Stilben und weiter *Dichlorstilben*, $C^{14}H^{10}Cl^2$, seideglänzende Nadeln, Schmp. 170°. Auch eine Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kali verwandelte Dibenzyl in *Stilben* (R. Kade [4])).

Eine interessante Anwendung der Perkin'schen Synthese hat A. Michael [5]) zur Darstellung von **Stilben** und ähnlichen Kohlen-

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 420.

2) Gaz. ch. it 9, 421.

3) Wohl $CH^2\begin{matrix}-C^6H^4OH\\ -C^6H^4_CH^3\end{matrix}$; in der Abhandlung steht $C^6H^4\begin{matrix}OH\\ C^6H^4\begin{matrix}CH^3\\ CH^2\end{matrix}\end{matrix}$; die Verbindung wäre doch wohl besser als Xylylphenol zu bezeichnen.

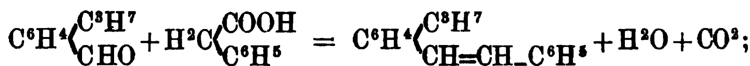
4) J. pr. Ch. [2] 19, 461.

5) Amer. Ch. J. 1, 312.

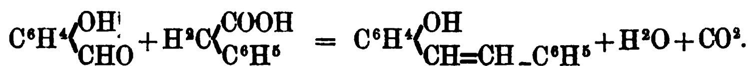
wasserstoffen gemacht. Wie Perkin aus Benzaldehyd und Bernsteinsäure die Isophenylcrotonsäure [1]) erhielt, deren Bildung bekanntlich Fittig [2]) anders interpretirt als Perkin, so entstehen beim Erhitzen von Phenylessigsäure mit Benzaldehyd, Cuminol, Salicylaldehyd und Natriumacetat auf 200—250° Stilben, Isopropylstilben und o-Oxystilben nach den Gleichungen:



$$C^6H^5_CHO + H^2C\langle^{COOH}_{C^6H^5} = C^6H^5_CH{=}CH_C^6H^5 + H^2O + CO^2;$$



$$C^6H^4\langle^{C^3H^7}_{CHO} + H^2C\langle^{COOH}_{C^6H^5} = C^6H^4\langle^{C^3H^7}_{CH{=}CH_C^6H^5} + H^2O + CO^2;$$



$$C^6H^4\langle^{OH}_{CHO} + H^2C\langle^{COOH}_{C^6H^5} = C^6H^4\langle^{OH}_{CH{=}CH_C^6H^5} + H^2O + CO^2.$$

Isopropylstilben, $C^6H^4\langle^{C^3H^7}_{CH=CH_C^6H^5}$, krystallisirt in feinen Blättchen; unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, mässig in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol; Schmp. 83—84°. Addirt Brom. — *o-Oxystilben*, $C^6H^4\langle^{OH}_{CH=CH_C^6H^5}$, bildet lange, farblose Nadeln, Schmp. 135—136°; nahezu unlöslich selbst in warmem Wasser. (Siehe bez. analoger Verb. pag. 420).

Tolantetrachlorid, $C^{14}H^{10}Cl^4$, erhielten C. Liebermann und J. Homeyer [3]) einmal bei einer in grossem Massstab ausgeführten Darstellung von Benzotrichlorid aus Toluol und Chlor, unter noch nicht näher bekannten Bedingungen. Tolantetrachlorid krystallisirt in gut ausgebildeten rhombischen Pyramiden (Krystallbeschr. siehe Abh.); die Krystalle sind frisch bereitet weich und zerfallen bei gelindem Druck zu porzellanartig undurchsichtigen, nadelförmigen Aggregaten. Nach längerer Zeit werden sie hart und die Spaltungsstücke bleiben glänzend. Beim Erwärmen auf 100° werden die glänzenden Krystalle ohne Gewichtsverlust oder Formveränderung porzellanartig weiss. Der Schmelzpunkt beider Modifikationen der Krystalle sowohl wie ihres Pulvers liegt bei 163°. Das Pulver löst sich anscheinend leichter als die Krystalle in siedendem Alkohol. Am besten krystallisirt man aus Benzol oder Toluol um; man erhält beim langsamen Erkalten siedendheisser Lösung die wasserklaren, beim raschen Erkalten nadelförmigen, auch bei 163° schmelzenden Krystalle, die beim Liegen in der Mutterlauge allmählig in die wasserklaren Krystalle übergehen. Tolantetrachlorid

1) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 420.
2) Siehe pag. 184.
3) Berl. Ber. 12, 1971.

ist sehr beständig; weder beim Kochen mit Salpetersäure, noch mit Chromsäure und Eisessig, oder beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Silberoxyd oder mit Kali wird es in bedeutenderem Massstabe zersetzt. Wasser, Alkohol und Eisessig greifen es erst über 200° an. Conc. Schwefelsäure zersetzt es bei 160—170°, wobei etwas Benzoësäure entsteht. Die benzolische Lösung kann mit Natrium gekocht werden, ohne zersetzt zu werden. Erhitzt man es mit Dimethylanilin und Chlorzink, so entsteht ein schön *violetter Farbstoff*. Durch Kochen mit Alkohol und Zinkstaub erhält man die beiden, schon von Zinin [1]) beschriebenen Chloride $C^{14}H^{10}Cl^2$, deren Schmelzpunkte bei 63° und 143° (nicht 153° wie Zinin und später Limpricht und Schwanert [2]) angegeben haben). Behandelt man Tolantetrachlorid in Alkohol mit Natriumamalgam, so entsteht *Tolan*, neben etwas *Stilben* und *Dibenzyl*. Bei der Oxydation des Tolans mit Chromsäuremischung entsteht Benzoësäure; Chlor erzeugt das bei 143° schmelzende Tolandichlorid, Brom ein bei 207—208° schmelzendes Dibromid. *Stilben* entsteht reichlich beim Erhitzen von Tolantetrachlorid mit Zinkstaub. *Benzil* lässt sich aus Tolantetrachlorid durch Erhitzen mit Eisessig auf 230 bis 250°, einfacher durch Erhitzen desselben mit Schwefelsäure auf 165° darstellen. Benzil schmilzt bei 95°. Verff. beschreiben die Hervorbringung der violetten Farbenreaction mit Benzil und Kali, sowie die Bildung der Benzilsäure.

Die seiner Zeit von A. W. Hofmann und C. A. Martius [3]) beschriebene, bei der fabrikmässigen Darstellung der Methylaniline als Nebenprodukt gewonnene Base $C^{19}H^{26}N^2$ entsteht nach O. Döbner [4]) beim Erhitzen von Aceton mit Dimethylanilin und Chlorzink auf 150°. O. D. gibt ihr daraufhin die Formel $(CH^3)^2{=}C{=}[C^6H^4N(CH^3)^2]^2$, wonach sie also als **Tetramethyldiamidodiphenyldimethylmethan** zu bezeichnen wäre.

R. D. Silva [5]) hat aus Propylenchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid einen als **Diphenylpropan**, $\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}C^6H^5 \\ | \\ CH^2\text{-}C^6H^5 \end{matrix}$, bezeichneten Kohlenwasserstoff dargestellt. Es siedet bei 277 bis 279° unter 760 Mm.; spec. Gew. 0,9956 bei 0°, 0,9205 bei 100°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlen-

1) Berl. Ber. 4, 288.
2) Berl. Ber. 4, 379.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 262.
4) Berl. Ber. 12, 812.
5) Compt. rend. 89, 606.

stoff. Aus Aethylenchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid erhielt R. D. S. *Dibenzyl.*

Aus Benzotrichlorid und Benzol in Gegenwart eines Chlormetalls erhielt G. Magatti [1]) **Triphenylmethan.**

Diamidotriphenylmethan aus Benzalchlorid und Anilin, vergl. pag. 233.

Diehl fand in den Mutterlaugen des Chrysanilins, welches bekanntlich aus den Mutterlaugen von der Fuchsingewinnung dargestellt wird, eine farblose Base, welche C. Graebe [2]) als **p-Leukanilin** erkannte. C. Gr. ist der Ansicht, dass sich dieses p-Leukanilin primär bei der Darstellung des Fuchsins bildet, glaubt sogar, dass überhaupt bei diesem Process sich stets zuerst Leukaniline bilden, die dann durch Arsensäure zu Rosanilinen oxydirt werden.

A. Rosenstiehl [3]), auf seine älteren Arbeiten über isomere Rosaniline verweisend, hebt hervor, dass es *drei* **Rosaniline** gäbe. 1) p-Rosanilin, von ihm Rosanilin-α genannt, aus Anilin und p-Toluidin; es hat die Formel $C^{19}H^{17}N^3$; 2) Rosanilin-β, aus Anilin und o-Toluidin (von E. und O. Fischer Rosanilin genannt und als der Hauptbestandtheil des käuflichen Fuchsins bezeichnet), es hat die Formel $C^{20}H^{19}N^3$; 3) Rosanilin-αβ, aus Anilin, o- und p-Toluidin, identisch mit Toluidinroth, bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen Fuchsins; es hat die Formel $C^{20}H^{19}N^3$.

H. Schmid und F. Baldensperger [4]) haben versucht, das beim Coupier'schen *Verfahren der Rosanilindarstellung* erforderliche Eisenchlorid durch ein *Vanadsalz* zu ersetzen. Für den ersten Versuch wurde ein Gemenge in dem Verhältniss von 1 Mol. p-Toluidin, 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Nitrobenzol hergestellt. Auf ungefähr 85 Gr. dieser Mischung wurden 7 Gr. Salzsäure und 0,1 Gr. vanadsaures Ammonium verwendet. Es ist zu bemerken, dass wegen der vorauszusehenden Verflüchtigung eines Theils des Anilins 2 Mol. desselben, anstatt des erforderlichen 1 Mol. genommen wurden; in Wirklichkeit verläuft die Reaction nach folgender Gleichung: $C^7H^9N + C^6H^7N + C^6H^5NO^2 = 2H^2O + C^{19}H^{17}N^3$, indem p-Rosanilin entsteht. Die Ausbeute beträgt 12 % an gereinigtem salzsaurem p-Rosanilin. Ein zweiter Versuch wurde mit käuflichem Anilinöl für Roth gemacht, und zwar wurden 125 Gr. desselben, 50 Gr. Nitrobenzol, 30 Gr. Salzsäure und 0,05 Gr. vanadsaures Ammonium genommen und damit eine Ausbeute von 16 % mit Kochsalz gerei-

1) Berl. Ber. **12**, 1468.
2) Berl. Ber. **12**, 2241.
3) Bull. soc. chim. **31**, 13.
4) Dingl. pol. J. **233**, 339.

nigten Fuchsinserzielt. Um von der Zusammensetzung des käuflichen Anilinöls für Roth unabhängig zu sein, wurde derselbe Versuch wiederholt mit einer Mischung von 2 Mol. Toluidin, 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Nitrobenzol. Von diesem Gemenge wurden 170 Gr. auf 0,4 Gr. vanadsaures Ammonium abgewogen, das Ganze mit wenig Salzsäure versetzt und damit eine Ausbeute von 10 % Fuchsin erhalten, während das Arsensäureverfahren im Kleinen, obigen Verhältnissen entsprechend 32 % Fuchsin lieferte. Das mit Vanadinsalz gewonnene Fuchsin kommt dem nach Coupier's oder dem Arsensäure-Verfahren gewonnenen Fuchsin gleich. Bei einem weiteren Versuch verwendeten Verff. auf 40 Gr. eines Gemenges von *Nitronaphtalin* und geschmolzenem Toluidin 0,04 Gr. vanadsaures Ammonium nebst etwas Salzsäure und erhielten damit 13 % rothen Farbstoff von der Farbe des Fuchsins und guter Qualität. Lässt man auf ein Gemenge von 1 Mol. Nitronaphtalin und 2 Mol. Anilin obige Menge vanadsaures Ammonium einwirken, so erzielt man 38 % rothen Farbstoffs, welcher jedoch ein mattes, violettes Roth liefert. Endlich gibt das vanadinsaure Ammonium auch mit einem Gemenge von Anilinöl für Roth und von Pikrinsäure einen rothen Farbstoff. Die Reaction geht bei viel niedrigerer Temperatur vor sich und muss mit grosser Vorsicht geleitet werden, damit sie nicht zu stürmisch wird und schliesslich zu einer vollstängen Zerstörung des angewendeten Materials führt.

Leitet man nach Max Vogel [1]) salpetrigsaures Gas in raschem Strome in eine alkoholische Lösung von Fuchsin, so geht die rothe Farbe der Fuchsinlösung durch Violett in ein prächtiges Blau, dann in Grün über. Lässt man diese grüne Lösung einige Stunden lang stehen, so geht die grüne Farbe in ein schönes Rothgelb über; rascher wird diese Veränderung durch weiteres Einleiten von salpetriger Säure bewirkt. Aus dieser Masse scheidet sich beim Eindampfen das *Zinalin* als röthlichbraune Masse ab.

Wird Seide mit einem *Rosanilinsalz* gefärbt, so wird dieses Salz als Ganzes niedergeschlagen. Ist eine siedende Lösung eines solchen Salzes so verdünnt, dass sie durch Dissociation ganz farblos erscheint, so wird die Dissociationskraft gänzlich durch die Seidenfaser überwältigt, d. h. letztere schlägt das gefärbte Salz auf sich nieder. Rosanilin wird bei gewöhnlicher Temperatur aus der Lösung in Zinseszins ähnlichem Verhältniss durch die Faser aus-

1) Pharm. Z. Russl. 18, 722.

geschieden, Chlornatrium oder Chlorkalium verlangsamen jedoch diese Abscheidung. (E. J. Mills und G. Thomson [1])).

Bittermandelölgrün und Malachitgrün sind nach neueren Untersuchungen von Emil und Otto Fischer [2]) identisch. Der Farbstoff hat die ihm von Döbner [3]) gegebene empirische Formel und ist wahrscheinlich auch identisch mit einem zuerst von O. Fischer [4]) aus Dimethylanilin und Benzoylchlorid (und Chlorzink) neben einem farblosen, auch aus Dimethylanilin und Benzoësäure (und P^2O^5) von O. Fischer [5]) erhaltenen, bei 38—39° schmelzenden Körper, entstehenden Farbstoffe. Alle auf diese drei Arten dargestellten grünen Verbindungen liefern eine Leukobase, welche, wie Döbner richtig angegeben hatte, identisch mit Tetramethyldiamidotriphenylmethan ist. Diese letztere Base existirt (nach Lehmann) in drei physikalisch isomeren Modifikationen von den resp. Schmpp. 102°, 93—94° und niedriger (nicht genau bestimmbar). In einer späteren Mittheilung beschreibt O. Fischer [6]) noch einmal eingehend die Einwirkung von Bittermandelöl auf Dimethylanilin und die Gewinnung des Bittermandel- oder Malachitgrüns. Er erwähnt ein *Dijodmethylat des Tetramethyldiamidotriphenylmethans*, sowie einige Derivate der Grünbase. Die Base schmilzt bei 120°, jedoch schon bei 116° erweicht sie; ferner beschreibt O. F. ein Chlorzinkdoppelsalz, ein Sulfat und ein Dijodmethylat, $C^{23}H^{25}N^2(OCH^3)^2(CH^3)J + H^2O$. Erhitzt man Bittermandelölgrün mit Alkohol auf 110—120°, so entsteht ein bei 162° schmelzender Aethyläther, $C^{23}H^{25}N^2(OC^2H^5)$. Demnach käme der freien Base die Formel $C^{23}H^{25}N^2OH$ zu. —

— Erhitzt man *p-Nitrobenzoylchlorid* mit Dimethylanilin, so entsteht nach E. und O. F. das *p-Nitrobittermandelölgrün*, aus Alkohol in feinen, goldglänzenden, gelben Blättchen krystallisirend. Pikrat feine, mikroskopische Nädelchen, dem Bittermandelölgrün in vielen Beziehungen ähnlich. Bei Reduction geht die Nitroverbindung zuerst in einen violetten Farbstoff und weiter in eine Leukobase über. Letztere ist ein (einfach methylirtes) p-Leukanilin. Beim Erhitzen mit Jodmethyl geht sie wie das p-Leukanilin in ein Jodmethylat $C^{19}H^{13}(CH^3)^6N^3\,3(CH^3)J$ [7]) über. Die auf beiden Wegen

1) Ch. Soc. J. Jan. 1879, 26.

2) Berl. Ber. **12**, 796. Auf zwei Mittheilungen, lediglich polemischen Inhalts von Emil u. Otto Fischer (Berl. Ber. **12**, 791) und O. Döbner (Berl. Ber. **12**, 1010) kann nur verwiesen werden.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 409.

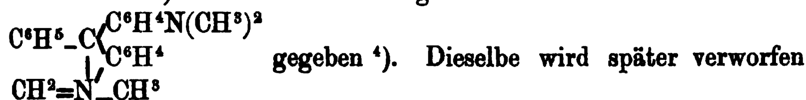
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 409.

5) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 444.

6) Berl. Ber. **12**, 1685.

7) A. W. Hofmann formulirte die Verbindung aus Leukanilin $C^{20}H^{16}(CH^3)^5N^3\,3CH^3J$. (Berl. Ber. **2**, 448)

dargestellten Jodide sind identisch [1]. *m-Nitrobenzaldehyd* gibt mit Dimethylanilin (und Chlorzink) eine Verbindung: das *m-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan*, $NO^2C^6H^4_CH\langle{}^{C^6H^4N(CH^3)^2}_{C^6H^4N(CH^3)^2}$, welches in goldgelben Nadeln krystallisirt; Schmp. 152°. Gibt bei Oxydation einen grünen Farbstoff, $C^{29}H^{26}N^6O^9$, und bei Reduction (ohne vorher einen violetten Farbstoff zu geben) ein *m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan*, welches auch aus dem grünen Farbstoff durch Reduction entsteht und mit Jodmethyl das Trijodmethylat eines sechsfach methylirten Isomeren des p-Leukanilins liefert. — Wird *Hexamethyl-p-leukanilin* (Schmp. 250°) oxydirt, so entsteht *Methylviolett*, dessen Reductionsproduct übrigens nicht mit Hexamethyl-p-leukanilin identisch ist. Dasselbe schmilzt bei 163—165° und krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen. Daraus schliessen Verff., dass die Bildung des Methylvioletts aus Hexamethyl-p-leukanilin in einer Abspaltung einer Methylgruppe besteht. — Auf Grund dieser Beobachtungen gelangen Verff. zu der Ansicht, dass im Bittermandelölgrün ein zur Rosanilingruppe gehöriger Farbstoff vorliege. Die dem Bittermandelölgrün näherstehenden grünen Farbstoffe aus p- und m-Nitrobenzaldehyd, sowie die durch Methylirung aus Rosanilin entstehenden grünen Farbstoffe, ferner die Constitution des Bittermandelölgrüns in freiem Zustande und in Salzen, sowie die Salzbildung aus Rosanilin sind Gegenstand einer letzten Abhandlung von E. und O. F. [2]. In einer früheren Mittheilung hatte O. Fischer [3] dem Bittermandelölgrün in Salzen die Formel



$C^6H^5_C\langle{}^{C^6H^4N(CH^3)^2}_{C^6H^4}$, $CH^2{=}N_CH^3$ gegeben [4]. Dieselbe wird später verworfen und durch $C^6H^5_C(OH)\langle{}^{C^6H^4N(CH^3)^2}_{C^6H^4N(CH^3)^2}$ ersetzt. Das Chlorhydrat erhält dann die Formel $\frac{C^6H^5}{(CH^3)^2NC^6H^4}\rangle C\langle\frac{C^6H^4}{N(CH^3)^2Cl}$. Analog wird für das Rosanilinchlorhydrat die Formel $\frac{NH^2_C^6H^4}{NH^2_C^6H^4}\rangle C\langle\frac{C^6H^4}{NH^2Cl}$ aufgestellt. Wird die freie Base mit Salzsäure in Berührung gebracht, so findet zuerst Anlagerung von HCl und dann Austritt von H^2O statt.

1) Berl. Ber. **12**, 2344.
2) Berl. Ber. **12**, 2344.
3) Berl. Ber. **12**, 1688.
4) Siehe auch Döbner Berl. Ber. **12**, 1468.

Diess steht im Einklang mit der Thatsache, dass bei der Salzbildung die Färbung nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit oder beim Erwärmen eintritt. Als die chromogene Gruppe dieser Farbstoffe wird $\rangle C\langle^{C^6H^4}_{N(CH^3)^2Cl}$ oder $\rangle C\langle^{C^6H^4}_{NH^2Cl}$ bezeichnet. Danach müssen die freien Basen farblos sein. In der Rosolsäuregruppe ist $\rangle C\langle^{C^6H^4}_{O}$ die chromogene Gruppe, welche sowohl in den freien Säuren als auch in den Salzen enthalten, wesshalb die Rosolsäuren auch in Salzen Farbstoffe sind. Diese Auffassung wird nun auch auf das Methylviolett und sein Chlorid übertragen, welche nun folgende Formeln erhalten: $\begin{matrix}(CH^3)^2N\text{–}C^6H^4\\(CH^3)^2N\text{–}C^6H^4\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}C^6H^4NHCH^3\\OH\end{matrix}$ und $\begin{matrix}(CH^3)^2N\text{–}C^6H^4\\(CH^3)^2N\text{–}C^6H^4\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}C^6H^4\\NHCH^3Cl\end{matrix}$. Hofmann's *Methylgrün* wird gleichfalls besprochen, welches die Formel $\begin{matrix}Cl(CH^3)^3N\text{–}C^6H^4\\(CH^3)^2N\text{–}C^6H^4\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}C^6H^4\\NHCH^3Cl\end{matrix}$ erhält. Verff. zeigen, dass mit dieser Formel das Verhalten des Methylgrüns gegen Alkalien und gegen Silberoxyd im Einklang steht. Behandelt man dasselbe mit Alkali, so geht eine chlorhaltige Verbindung, offenbar das Chlormethylat des Methylvioletts in Lösung, erst durch Silberoxyd wird eine chlorfreie Verbindung erzeugt, die in Wasser sehr leicht löslich ist. Setzt man zu dessen Lösung Salzsäure, so bleibt die Lösung in der Kälte farblos; erst beim Erwärmen wird sie plötzlich intensiv grün. Zum Schluss äussern Verff. die Ansicht, dass die Träger der grünen Farbe dieser Triphenylmethanabkömmlinge die beiden methylirten Amidogruppen sind und dass zum Hervorbringen der violetten Farbe noch eine im dritten Phenyl enthaltene Amidogruppe hinzukommen muss. So wurden aus p-Nitro- und m-Nitrobittermandelölgrün bei Reduction der NO^2-gruppe violette Farbstoffe gebildet, während dadurch, dass an einer methylirten Amidogruppe des Methylvioletts sich CH^3Cl anlagert, der violette Farbstoff in einen grünen umgewandelt wird. Das *Trijodmethylat des Trimethylrosanilins* [1]) kann vielleicht als eine Verbindung betrachtet werden, in welcher die chromogene Gruppe des Methylvioletts CH^3J ähnlich fixirt, wie die Jodide der gewöhnlichen quartären Ammoniumbasen ein Atom Jod aufnehmen. — Otto Fischer [2]) berichtet ferner über folgende Verbindungen:

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 258. 2) Berl. Ber. 12, 1658; 1693.

Cuminaldehyd und Dimethylanilin geben ein bei 118—119° schmelzendes, in farblosen Nadeln krystallisirendes *Tetramethyldiamidopropyltriphenylmethan*, Benzophenonchlorid und Dimethylanilin *Dimethylamidotriphenylmethan* [1]). Auch das Phtaleïn des Dimethylanilins [2]) scheint ein Triphenylmethanderivat zu sein. O. F. beschreibt genauer die Darstellung dieses Phtaleïns aus Phtalylchlorid und Dimethylanilin und zeigt, dass man es durch Behandlung mit Ligroin von einem hartnäckig anhaftenden, grünen Farbstoff trennen kann. Es ist dann farblos, krystallisirt prachtvoll, schmilzt bei 188° und hat die Formel $C^{24}H^{24}N^2O^2$. Die Salze sind farblos. Aus Bittermandelöl durch Erhitzen mit Anilinchlorhydrat entsteht *Diamidotriphenylmethan*, aus Ligroin krystallisirbar, bildet sich auch beim Erhitzen von Tetramethyldiamidotriphenylmethan. Bildet beim Erhitzen mit CH^3J das Jodmethylat des Tetramethyldiamidotriphenylmethans. Beim Erhitzen seines Chlorhydrates auf 130—140° entsteht ein rothvioletter Farbstoff.

Nach Versuchen von Hanhart [3]) und Oscar Döbner [4]) bildet sich beim Erhitzen von Dimethylanilin mit CH^2J^2 auf 100° *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* (siehe p. 436). Die gleiche Verbindung entsteht auch, nach Hanhart, aus Dimethylanilin und Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff [5]) und nach W. Michler und G. Moro [6]) neben *Tetramethyldiamidobenzophenon* aus Dimethylanilin und Trichlormethylsulfochlorid, nach W. Michler und Fritz Salathé [7]) neben Sulfonen aus Dimethylanilin und α- oder β-Naphtalinsulfochlorid und nach W. Michler und Karl Meyer [8]) neben Sulfonen aus Dimethylanilin und Benzol- oder Toluolsulfochlorid, nach Otto Fischer [9]) aus Dimethylanilin und Methylal. H. Hassencamp [10]) erhielt jedoch aus Dimethylanilin und Benzolsulfochlorid im Wesentlichen **Methylviolett** (neben Phenylsulfhydrat) für dessen Bildung er folgende Gleichung aufstellt: $C^6H^5SO^2Cl + 3C^6H^5N(CH^3)^2$

$$= HCl + H^2O + C^6H^5SH + \begin{matrix}(CH^3)^2N_C^6H^4 \\ (CH^3)^2N_C^6H^4\end{matrix}\Big\rangle C\Big\langle\begin{matrix}C^6H^4 \\ \vert \\ NCH^3\end{matrix}.$$

Nach H. Hassencamp besteht die Wirkung von Benzolsulfochlorid (und wohl auch der andern Sulfochloride) im Wesentlichen

1) Siehe auch Pauly: Jahresber. f. r. Ch. 1877, 233.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 445.
3) Berl. Ber. **12**, 680.
4) Berl. Ber. **12**, 810.
5) Danach sind die Angaben von Hanimann, Jahresber. f. r. Ch. 1877, 286, zu corrigiren.
6) Berl. Ber. **12**, 1168.
7) Berl. Ber. **12**, 1789.
8) Berl. Ber. **12**, 1791.
9) Berl. Ber. **12**, 1689.
10) Berl. Ber. **12**, 1275.

in einer Oxydation des Dimethylanilins, wofür auch das Auftreten eines Reductionsproductes des Benzolsulfochlorids spricht. Eine Methylgruppe wird oxydirt und liefert dann den für die Bildung sowohl des Methylvioletts als auch des Diphenylmethanderivates erforderlichen Kohlenstoff des Methankerns. Ob sich bei der Umsetzung des Dimethylanilins mit Chloroform oder CCl^4 an der Bildung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan der Kohlenstoff der $CHCl^3$ oder CCl^4 überhaupt betheiligt muss durch weitere Untersuchungen noch festgestellt werden. Möglich dass auch hier der Kohlenstoff des Methankerns aus einer Methylgruppe des Dimethylanilins stammt.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin nahm unterm 27. Octbr. 1878 ein Patent (D. P. N. 6714) auf die Darstellung von Sulfosäuren aus den grünen Farbstoffen, welche durch Einwirkung von Benzotrichlorid oder gechlorten Benzotrichloriden auf aromatische tertiäre Amine bei Gegenwart von Metallchloriden gebildet werden. Das **Malachitgrün** und die analogen Farbstoffe bestehen im Wesentlichen aus dem Zinkdoppelsalz einer farblosen Base. Aus dieser oder aus deren Chlorid oder Sulfat wird mittelst concentrirter oder rauchender Schwefelsäure die Sulfosäure dargestellt, deren farbloses Kalksalz beim Ansäuren intensiv grün färbt [1]).

Aurin. Ph. de Clermont und J. Frommel [2]) haben versucht Aurin durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenol unter starkem Druck und bei einer Temparatur von 250° darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Dagegen erhielten sie eine beträchtliche Menge Aurin als sie Phenol mit Kohlenoxyd und Sauerstoff unter Druck erhitzten. Auch R. S. Dale und C. Schorlemmer [3]) berichten über Aurin. Durch Erhitzen von Aurin mit alkoholischem oder wässerigem Ammoniak (auf 180—200°) erhielten sie p-Rosanilin, durch Erhitzen mit Methylamin (bei 125°) *Trimethyl-p-rosanilin* [4]), mit Anilin *Triphenyl-p-rosanilin*. Als intermediäres Product bildet sich aus Aurin und alkoholischem Ammoniak eine in schönen, dunkelrothen Nadeln mit stahlblauem Glanze, krystallisirende Verbindung $C^{19}H^{14}O^3(NH^3)^2$, welche an der Luft rasch Ammoniak abgibt. *Tetrabromaurin* [5]) wird eingehend beschrieben. Ein Triacetylaurin [5]) wird in dieser Abhandlung nicht mehr erwähnt, dagegen die schon von Gräbe und Caro [6]) beschriebene Verbindung des Aurins mit Acetanhydrid, deren Schmp. Verff. bei 168° fanden. Während

1) Berl. Ber. **12**, 1494.
2) Bull. soc. chim. **31**, 340; Compt. rend. **88**, 655.
3) Ch. Soc. J. März 1879, 148; Monit. scient. [3] **9**, 1164; Ann. Ch. **196**, 75.
4) Ch. Soc. J. Aug. 1879, 562.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 413.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 414.

Aurin sich mit Basen nur zu sehr unbeständigen Verbindungen vereinigt, kann es sich mit Mineralsäuren ziemlich fest verbinden. Leitet man Salzsäuregas in eine Lösung von Aurin in Eisessig oder Alkohol, so erhält man rothe, glänzende Nadeln, welche an der Luft Eisessig oder Alkohol abgeben und schliesslich in Berührung mit Wasser in Salzsäure und Aurin zerfallen. Sie erhalten die Formeln $C^{19}H^{14}O^{3}$ HCl + $C^{2}H^{4}O^{2}$ und $C^{19}H^{14}O^{3}$ HCl + $1\frac{1}{2}C^{2}H^{6}O$. Die Schwefelsäureverbindung $C^{19}H^{14}O^{3}$ $H^{2}SO^{4}$ (aus Eisessig erhalten) oder $(C^{19}H^{14}O^{3})^{2}$ $H^{2}SO^{4}$ (aus Alkohol erhalten) bildet schöne, prismatische Krystalle. Mit Essigsäure liess sich keine Verbindung darstellen. Die Salpetersäureverbindung ist noch nicht analysirt. Eine Schwefligsäureverbindung hat die Formel $(C^{19}H^{14}O^{3})^{2}SO^{3}H^{2}$ + $4H^{2}O$. Auch *Rosolsäure* soll mit Säuren krystallisirende Verbindungen liefern.

Unter den Bestandtheilen des **Corallins**, welche K. Zulkowski[1]) zu isoliren im Stande war, gibt es zwei völlig neue Verbindungen. Die erste ist ein Körper, welchen Z. in die Klasse der Phtaleïne einzureihen im Stande war und den er Corallin-Phtaleïn benannte. Der zweite gehört der Auringruppe an, wurde von Z. schlechtweg als »violette nadelförmige Krystalle« angeführt und besitzt eine Zusammensetzung, welche genau der Formel $C^{19}H^{16}O^{6}$ entspricht. Die Constitution dieser Substanz blieb räthselhaft, so lange Z. sich blos auf die Ermittlung der Elementarzusammensetzung beschränken musste. Nunmehr liegen aber eine Reihe von Reactionen vor, welche kaum einen Zweifel über die Natur dieses Körpers zulassen. Diese sind: 1) Derselbe löst sich in Natriumdisulfit zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der durch Salzsäure ein orangegelber, in Würfeln krystallisirter Körper gefällt wird, welcher gewöhnliches Aurinsulfit ist und das sich durch Erhitzen leicht in Aurin überführen lässt. 2) Mit Essigsäureanhydrid entsteht der Hauptsache nach Diacetylaurin. 3) Durch Zinkstaub und Essigsäure erhält man Leukaurin. 4) Durch Brom resultirt Hexabromaurin; Aurin hingegen liefert nur ein Tetrabromproduct. 5) Durch Erhitzung auf 100° tritt eine Zersetzung ein, die bei höheren Temperaturen fast explosionsartig wird. Alle Reactionen mit Ausnahme der sub 4 und 5 angeführten zeigt das Aurin ebenfalls. Entscheidend für die Natur dieses Körpers sind jene, aus denen hervorgeht, dass derselbe stets $(2O + H^{2}O)$ verliert und in ein gewöhnliches Aurinderivat übergeht; ferner die Thatsache, dass er in der Hitze äusserst leicht zer-

1) Wien. Anz. 1879, 73; siehe auch Jahresber. f. r. Ch. 1878, 415.

setzt wird. Diesem Verhalten zufolge ist man zu der Annahme genöthigt, diesen Körper in die Klasse der Hyperoxyde einzureihen und er wäre daher als Hydrat des Aurinhyperoxydes zu bezeichnen. Um eine endgiltige Strukturformel für diese Verbindung aufzustellen, dazu reichen die bisherigen Untersuchungen nicht ganz aus, doch glaubt Verf., dass die Formel

$$C\begin{cases} C^6H^4{-}OH \\ C^6H^4{-}OH \\ C^6H^4O{-}OH \\ O{-}OH \end{cases}$$

die meiste Wahrscheinlichkeit für sich habe.

Oscar Döbner [1]) berichtet ausführlich über den *Farbstoff aus Benzotrichlorid und Phenol* (**Benzaurin**). Die Einwirkung des Benzotrichlorids auf Phenol geht am geeignetsten unter folgenden Bedingungen vor sich: 1 Mol. Benzotrichlorid wird mit 2 Mol. wasserfreiem Phenol in einer Schale vermischt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach wenigen Augenblicken beginnt unter Rothfärbung der Masse eine äusserst energische Salzsäureentwicklung. Die Reaction geht dann ohne Wärmezufuhr von selbst weiter und wird schliesslich durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung zu Ende geführt. Die Masse nimmt dabei eine stets dunklere Färbung und dickere Consistenz an und ist schliesslich in ein tief dunkelrothes Harz vom charakteristischen Metallglanz der Canthariden verwandelt, welches beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Das Harz hat in diesem Zustand vollkommen das Aussehen der rohen Rosolsäure. Zur Reinigung wurde zunächst das unveränderte Phenol durch Behandlung mit Wasserdampf entfernt, sodann das Produkt wiederholt mit saurem schwefligsaurem Alkali in der Wärme behandelt. Nach wiederholter Behandlung blieb ein sehr blass gefärbtes, fadenziehendes Harz zurück, während der gereinigte Farbstoff aus der Lösung durch Erhitzen mit Salzsäure in Form harter, metallglänzender, rother Krusten abgeschieden wurde. Der so gereinigte Farbstoff ist wenig löslich in Wasser, unter welchem er in der Hitze schmilzt; er ist leicht löslich in Alkohol und Aether mit gelber Farbe, leicht löslich in Eisessig, schwieriger in Benzol. In Alkalien löst er sich mit violettrother Farbe, die beim Stehen an der Luft allmählig verschwindet. Säuren fällen ihn in hellrothen Flocken wieder aus. Die violettrothe Farbe der alkalischen Lösung haftet nicht auf der Faser, die Lösung des freien Farbstoffs färbt goldgelb. Der Farb-

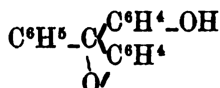
1) Berl. Ber. **12**, 1462.

stoff schmilzt bei einer wenig über 100° liegenden Temperatur und zersetzt sich bei höherer Temperatur. *Reduction des Farbstoffs zu Dioxytriphenylmethan.* Da der Farbstoff selbst nicht im krystallisirten Zustand erhalten werden konnte, so galt es zunächst, ihn in besser definirbare, krystallisirende Derivate überzuführen. Er wurde desshalb, und zwar mit bestem Erfolge, zunächst der Einwirkung von Reductionsmitteln unterworfen. Die goldgelbe, alkoholische Lösung des Farbstoffs wird bei längerem Erwärmen mit Zink und Salzsäure allmählig vollständig entfärbt. Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterbleibt ein in Wasser unlöslicher, krystallinischer Körper, welcher vom Chlorzink durch Wasser getrennt wurde. Durch mehrmaliges Krystallisiren aus stark verdünntem Weingeist gelang es leicht, den Leukokörper im Zustande der Reinheit darzustellen. Er bildet prachtvoll glänzende, schwach gelb gefärbte Nadeln und zeigt die Eigenschaften eines Phenols, indem er sich in Alkalien farblos löst und durch Säuren wieder unverändert abgeschieden wird. Der Schmelzpunkt wurde bei 161° beobachtet. Der Körper ist unlöslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Die Analyse führte zu der Zusammensetzung $C^{19}H^{16}O^{2}$. Der Leukokörper $C^{19}H^{16}O^{2}$ ist demnach aus dem Farbstoff $C^{19}H^{14}O^{2}$ durch Aufnahme 2 At. Wasserstoff entstanden zu denken. Erhitzt man die Leukoverbindung über ihren Schmelzpunkt an der Luft, so färbt sie sich allmählig röthlich und löst sich dann mit der dem Farbstoff eigenthümlichen, fuchsinrothen Farbe in Alkalien. Oxydationsmittel, wie Kaliumbichromat in essigsaurer Lösung, bewirken ebenfalls, aber sehr unvollständig, den Uebergang in den Farbstoff. Ferricyankalium gibt dagegen der Oxydation eine andere Richtung. Versetzt man die alkalische Lösung der Leukoverbindung mit Ferricyankalium, so fällt sofort ein amorpher, dunkelrother Niederschlag nieder, der in Alkalien völlig unlöslich ist, demnach ein anderes, vielleicht cedriretähnliches Oxydationsproduct darstellt. Die Bildung des Leukokörpers durch Reduction des Farbstoffs und die Regenerirung des letzteren durch Oxydation des ersteren lässt kaum einen Zweifel darüber, dass beide in derselben Beziehung zu einander stehen, wie die Base des Malachitgrüns zu ihrer Leukoverbindung oder wie die Rosolsäure zur Leukorosolsäure. *Verbindung des Farbstoffs mit Essigsäureanhydrid.* Erwärmt man den Farbstoff gelinde mit der genügenden Menge Essigsäureanhydrid, so verschwindet in Kurzem die rothe Färbung und nach der Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Erhitzen mit Wasser scheidet sich ein

farbloser, krystallinischer Körper ab. Derselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen, rhomboëdrischen, farblosen Krystallen, deren Form indess die krystallographische Messung näher feststellen wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erzielt man Krystalle von erheblichen Dimensionen. Der Schmelzpunkt liegt bei 119°. Die Analyse der Acetverbindung führte zur Formel: $C^{19}H^{14}O^{3} + (C^{2}H^{3}O)^{2}O$. Die Acetverbindung trägt eine auffallende Beständigkeit zur Schau. Selbst durch längeres Kochen mit Wasser wird sie nicht verändert. Alkalien sind in der Kälte ohne alle Einwirkung. Erst beim längeren Erhitzen mit Alkalien wird sie in Essigsäure und den ursprünglichen Farbstoff gespalten, welcher letztere sich mit der ihm eigenthümlichen, fuchsinrothen Farbe löst. Alkoholisches Kali bewirkt die Zersetzung rascher. Conc. Schwefelsäure führt sie sofort herbei. *Spaltung des Farbstoffs durch schmelzendes Kali.* Es liess sich voraussehen, dass ein weiterer Einblick in die Constitution des Farbstoffs aus den Producten seiner Zerlegung durch Schmelzen mit Kali würde gewonnen werden können. Zu diesem Zweck wurde der Farbstoff mit einem grossen Ueberschuss von Kalihydrat unter Zusatz von wenig Wasser in einem Silbertiegel vorsichtig zusammengeschmolzen, bis die violettrothe Färbung eben verschwand. Es entwichen dabei brennbare Dämpfe, die sich durch den Geruch als Benzol zu erkennen gaben. Aus der wässerigen Lösung der Schmelze schied sich in geringer Menge beim Ansäuren ein aus verfilzten, feinen Nadeln bestehender, farbloser Körper ab, der von noch unzersetztem Farbstoff durch heisses Wasser getrennt wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhielt man den Körper in haarfeinen Nadeln, die den Schmelzpunkt 210° zeigten und sich in ihren Eigenschaften als identisch mit dem von Städel [1]) beschriebenen Dioxybenzophenon, $CO(C^{6}H^{4}OH)^{2}$, erwiesen, welches auch als Spaltungsproduct des Aurins und des Phenolphtaleïns beobachtet wurde.

Am Schlusse seiner Abhandlung stellt O. D. folgende Formeln auf:


Leukoverbindung des Phenolfarbstoffs

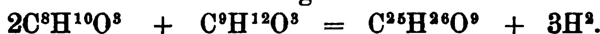

Phenolfarbstoff.

A. W. Hofmann [2]) vervollständigt seine Mittheilungen über

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 435.

2) Berl. Monatsber. 1879, 648; Berl. Ber. 12, 1371; 2216.

Eupittonsäure [1]) durch folgende Angaben: Verwendet man zur Darstellung der Eupittonsäure statt der flüssigen Pyrogallussäuredimethyläther ein gereinigtes festes Product, so erhält man keine Eupittonsäure. Diess führt zur Vermuthung, das die Bildung der Eupittonsäure bedingt sei durch die Anwesenheit eines flüssigen Isomeren des Pyrogallussäuredimethyläthers. In dem rohen Aether aus Buchenholztheer fand sich nun ein flüssiger Dimethyläther der Pyrogallussäure; es zeigte sich jedoch bald, dass dieser auch keine Eupittonsäure lieferte. Schliesslich stellte sich heraus, dass nur eine Mischung von *Pyrogallussäuredimethyläther* mit *Methylpyrogallussäuredimethyläther* Eupittonsäure zu liefern im Stande ist. Ein solcher Methylpyrogallussäuredimethyläther fand sich nun gleichfalls im Buchenholztheer vor (siehe pag. 326). Nach diesen Erfahrungen stellt sich die Bildung der Eupittonsäure derjenigen des Rosanilins noch näher an die Seite. Der zur Verkettung dreier Benzolkerne erforderliche Kohlenstoff wird durch die Methylgruppe des Methylpyrogallussäureäthers geliefert. Die Bildung der Eupittonsäure verläuft nach der Gleichung:



$$2C^8H^{10}O^3 + C^9H^{12}O^3 = C^{25}H^{26}O^9 + 3H^2.$$

Pyrogallussäure-dimethyläther	Methylpyrogallus-säuredimethyläther	Eupittonsäure

Die Eupittonsäure erscheint darnach um so sicherer als hexamethoxylirte p-Rosolsäure. Um Eupittonsäure darzustellen ist es am besten 1 Mol. Methylpyrogallussäuredimethyläther und 2 Mol. Pyrogallussäuredimethyläther in Natriumsalze zu verwandeln und diese innig gemischt mit einem kleinen Ueberschusse von Natronhydrat im offnen Gefässe und im Oelbade auf 200—220° zu erhitzen. Die Reaction ist von einer Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft begleitet; in sauerstofffreier Atmosphäre findet keine Bildung von Eupittonsäure statt, wie besondere Versuche dargethan haben. Erhitzt man die Salzmischung so nimmt man bald eine grünliche Farbe wahr, welche allmählig in Blau übergeht; beschleunigt wird die Blaubildung durch zeitweiligen Zusatz eines Tropfen Wassers. Schliesslich wird ein blauer Rückstand erhalten, welcher in Wasser mit derselben Farbe löslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit roth, indem sich gleichzeitig eine braunrothe, harzige Masse ohne Spur von Krystallisation ausscheidet. Dieselbe löst sich mit grosser Leichtigkeit in Alkohol auf; durch Verdampfen des Alkohols wird sie schwerer löslich,

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 424.

indem sie sich allmählig in ein schwach krystallinisches, hellrothes Pulver verwandelt; löst man dieses in siedendem Alkohol und versetzt die Lösung mit Aether, so scheiden sich aus der anfangs klar gebliebenen Lösung nach einiger Zeit schöne Krystalle der reinen Säure aus. Die Ausbeute an Eupittonsäure ist stets sehr gering; sie beträgt etwa 10 % der angewanden Mischung der beiden Aether. Ob die Oxydation durch Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat, Eisenchlorid, Ferricyankalium, Quecksilberchlorid oder Arsensäure besser zum Ziele führt, wurde, jedoch ohne Erfolg, versucht. *Salze der Eupittonsäure.* Ein Natriumsalz lässt sich leicht gewinnen, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit einer Lösung von Natronhydrat versetzt; sofort geht die tief oranggelbe Lösung der Säure in prachtvolles Blau über, indem gleichzeitig ein flockiger, blauer, nach einiger Zeit krystallinisch werdender Niederschlag entsteht. Er bildet dann kleine, prismatische Krystalle, welche das Licht grün reflectiren. In Wasser löslich; in Alkohol und Aether unlöslich. Es hat die Formel $C^{25}H^{24}Na^2O^9$. Kalium- und Ammoniumsalze gleichen dem Natriumsalz. Wird das Ammoniumsalz in Lösung erhitzt, so wird die Flüssigkeit sofort smaragdgrün, nach einiger Zeit grünlichbraun und setzt beim Erkalten schöne Krystalle der Säure ab. Das Bariumsalz, $C^{25}H^{24}BaO^9$, entsteht beim Eintragen von krystallisirter Eupittonsäure in eine mit Ammoniak versetzte Chlorbariumlösung. Ebenfalls krystallinisch erhält man analog das Strontium- und Calciumsalz; auch das Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalz liefern hübsche, schwerlösliche, dunkelblaue Krystallnadeln; das Bleisalz bildet helle röthliche Nadeln; Zinksalz ist ein schwach krystallinischer Niederschlag. Interessant ist der Umschlag der Farbe von Orange in Blau beim Neutralisiren der Säurelösung. Wird ein mit Eupittonsäurelösung getränktes Papier mit einem Alkali befeuchtet, so färbt es sich tiefviolett, selbst wenn die Alkalilösung sehr verdünnt war. 1 Thl. NH^3 auf 40000—50000 Thle. Wasser verräth sich noch. *Säurederivate der Eupittonsäure.* Erhitzt man Eupittonsäure oder besser eupittonsaures Natrium mit Acetanhydrid so erhält man eine schön krystallisirende Diacetverbindung, welche anfänglich für ein Additionsproduct gehalten, später als der *Diacetäther*, $C^{25}H^{24}(C^2H^3O)^2O^9$, erkannt wurde. Es bildet schöne, wohl ausgebildete, gelbe Nadeln; Schmp. 265°, wobei unter Entwicklung violetter Dämpfe, Zersetzung eintritt. Von Alkalien wird sie sehr leicht zersetzt. Von Magnesia lässt sie sich beim Kochen nicht vollständig zersetzen. Neben der schön krystallisirenden Acetverbindung erhielt man jedes Mal noch eine amorphe Ver-

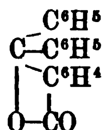
bindung über deren Natur jedoch noch nichts Bestimmtes ermittelt ist. Erhitzt man Benzoësäureanhydrid mit Eupittonsäure so findet keine Einwirkung statt, wohl aber mit eupittonsaurem Natrium. Behandelt man die Schmelze mit Alkohol, so bleibt der *Dibenzoyläther* der Eupittonsäure, $C^{25}H^{24}(C^7H^5O)^2O^9$, zurück. Er löst sich leicht in Chloroform; wird diese Lösung mit Alkohol versetzt, so scheidet er sich in kleinen, goldgelben Nadeln ab; Schmp. 232°. Lässt man Benzoylchlorid auf Eupittonsäure einwirken, so entsteht eine weisse, mikrokrystallinische Verbindung, welche sich in conc. Schwefelsäure langsam zu einer blauen Flüssigkeit löst. *Alkoholderivate der Eupittonsäure* entstehen beim Erhitzen von eupittonsaurem Natrium mit Jodmethyl oder Jodäthyl auf 100°. *Dimethyläther*, $C^{25}H^{24}(CH^3)^2O^9$, goldgelbe Nadeln, Schmp. 242°. *Diäthyläther*, Schmp. 201—202°. Vermischt man eine Lösung von Eupittonsäure in Eisessig mit concentrirter alkoholischer Jodlösung, so scheiden sich nach einigen Augenblicken schöne, braune, glänzende Prismen einer *Jodverbindung*, $C^{25}H^{26}O^9J^4$, aus. In Alkohol löslich. Setzt man zur alkoholischen Lösung schweflige Säure so entstehen Schwefelsäure, HJ und Eupittonsäure; erhitzt man aber die Flüssigkeit, so entsteht augenblicklich die Jodverbindung wieder. — Erhitzt man Eupittonsäure mit Salzsäure, so entstehen, wie schon früher berichtet, Chlormethyl und Pyrogallussäure; erhitzt man jedoch mit Wasser auf 260—270° so entsteht neben einem in nadelförmigen Krystallen erscheinenden, noch nicht näher untersuchten Körper, ein Oel, in welchem sich Pyrogallussäuredimethyläther nachweisen liess. Ob darin auch Methylpyrogallussäuredimethyläther enthalten sei, sollte durch Ueberführung des Oels in Eupittonsäure nachgewiesen werden. Diese Umwandlung gelang jedoch nicht. Es lässt diese Beobachtung unzweideutig erkennen, »dass es die in dem Benzolkern der Methylpyrogallussäure figurirende Methylgruppe ist, welche durch ihre Zerstörung das Bindematerial für die drei Benzolringe in der Eupittonsäure liefert.« — Das durch Erhitzen von Eupittonsäure mit Ammoniak entstehende *Triamin* hat die Formel $C^{25}H^{31}N^3O^7$. Ein Versuch dasselbe durch Erhitzen mit Anilin zu phenyliren gab nicht das erwünschte Resultat. Erhitzt man das Triamin mit Wasser so zersetzt es sich bei 250° nach der Gleichung: $C^{25}H^{31}N^3O^7 + 2H^2O = C^{25}H^{26}O^9 + 3NH^3$, in Eupittonsäure und Ammoniak. Nebenbei entsteht begreiflich Pyrogallussäuredimethyläther; ausserdem noch eine andere krystallisirende Substanz, die jedoch noch nicht näher untersucht ist — —. Erhitzt man eine Mischung von Pyrogallussäurediäthyläther (Schmp.

79°) und Methylpyrogallussäuredimethyläther als Natriumsalze mit etwas Natronhydrat so tritt gleichfalls Blaubildung ein, womöglich noch schneller und reichlicher, als bei dem Methyläther. Löst man nun die Masse in Wasser auf, säuert mit Salzsäure an, schüttelt mit Aether, und vermischt die ätherische Lösung mit alkoholischem Ammoniak, so scheidet sich ein blaugrüner Niederschlag aus, das Ammoniumsalz der neuen Säure. Kocht man dasselbe mit Wasser, so entweicht Ammoniak und die Säure bleibt in schönen, ziegelrothen Prismen zurück. Die Verbindung ist offenbar $C^{29}H^{34}O^{9} = C^{19}H^{8}(OCH^{3})^{2}(OC^{2}H^{5})^{4}O^{3}$, also dimethoxylirte, tetraäthoxylirte p-Rosolsäure. Mit Ammoniak bildet die neue Säure eine dem Triamin aus Eupittonsäure so ähnliche Verbindung, dass Verf. nicht ansteht sie für ein zweifach methoxylirtes, vierfach äthoxylirtes p-Rosanilin zu erklären.

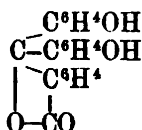
Phtalophenon[1]) hat A. Baeyer[2]) durch Nitriren in ein Gemisch isomerer Dinitroverbindungen überführt. Da die Trennung derselben nicht sofort gelang, wurde das aus Holzgeist umkrystallisirte Rohproduct mit Zinn und Salzsäure reducirt, die gebildete Amidoverbindung nach Entfernung des Zinns mit Soda gefällt und der Niederschlag in heissem Weingeist gelöst. Beim Erkalten schieden sich diamantglänzende, dicke Tafeln von *Diamidophtophenon* aus, welche bei 179—180° schmelzen. Beim Eindampfen erhielt man noch Krystallkrusten einer bei 205° schmelzenden Diamidoverbindung. Die bei 179—180° schmelzende Base löst sich in Salzsäure farblos, in Essigsäure dagegen mit rothvioletter Farbe. Mit Holzgeist und Salzsäure erhitzt, liefert sie eine grüne Substanz, welche möglicher Weise mit dem von O. Fischer[3]) aus Phtalylchlorid und Dimethylanilin dargestellten Farbstoff identisch ist. Erwärmt man eine mit Kaliumnitrit versetzte, saure Lösung des Diamidophtalophenos so entsteht *Phenolphtaleïn.* Kocht man Phtalophenon mit concentrirter alkoh. Natronlauge bis nach Wasserzusatz und Wegkochen des Alkohols die Flüssigkeit klar bleibt und erhitzt dann die Flüssigkeit noch einige Zeit mit Zinkstaub zum Sieden, so scheiden Säuren eine farblose, krystallinische Säure aus, welche bei 155—157° schmilzt. Diese Säure wird als Triphenylmethancarbonsäure bezeichnet. Erhitzt man dieselbe mit überschüssigem Barythydrat so liefert sie Triphenylmethan. Auf Grund

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 274.
2) Berl. Ber. **12**, 642.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 303.

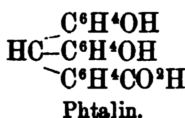
dieser Beobachtungen stellt Baeyer folgende Formeln auf, welche des Nähern begründet werden:



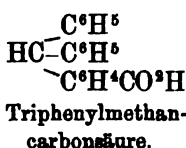
Phtalophenon.



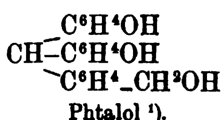
Phenolphtaleïn.



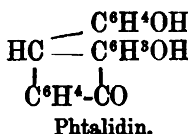
Phtalin.



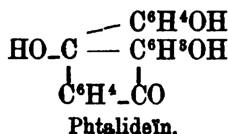
Triphenylmethan-carbonsäure.



Phtalol [1]).



Phtalidin.



Phtalideïn.

Durch diese Auffassung wird eine nahe Beziehung zwischen Aurin und Phenolphtaleïn ersichtlich. Georg Fraude [2]) beschreibt das *Phtaleïn des o-Kresols* und einige seiner Derivate. Aus o-Kresol, Phtalsäureanhydrid und Zinnchlorid wurde dasselbe dargestellt. Schmp. 213—214°. Diacet- und Dibenzoylderivat werden beschrieben. Dibrom-o-kresolphtaleïn und Monobrommonokresolphtaleïn entstehn bei Einwirkung von Brom auf o-Kresolphtaleïn. Salpetersäure erzeugt ein Dinitroproduct. Ferner werden besprochen o-Kresolphtalin, deren Dibrom- und Diacetylderivat, das entsprechende Phtalidin und Phtalideïn, sowie einige aus Phtalsäureanhydrid und o-Kresol entstehende Anthrachinonderivate (siehe bei Methyloxyanthrachinon). Wir werden im nächsten Jahrgang einen Auszug der ausführlichen Abhandlung mittheilen.

Bindschedler und Busch [3]) berichteten über fabrikmässige Darstellung des *Resorcins*, des **Fluoresceïns**, des *Tetrabrom-* und *Tetrajodfluoresceïns*. Wasserlösliches **Safrosin** ist die Natriumverbindung des Nitroproductes des bromirten Fluoresceïns. Zu seiner Darstellung werden 9 Kilo vierfach gebromtes Fluoresceïn und 8 Kilo Natronsalpeter in alkalischem Wasser gelöst zum Kochen erhitzt und mit 15 Kilo Schwefelsäure von 1,834 spec. Gewicht versetzt. Es bildet sich ein flockiger Niederschlag, dessen anfäng-

1) S. Ann. Ch. **202**, 87 (das Referat über diese Abh. folgt im nächsten Jahrgange).

2) Berl. Ber. **12**, 237.

3) Monit. scient. [3] 8, 1169; Dingl. pol. J. **234**, 484.

lich dunklere Farbe allmählig in eine hellere, dem Schwefelmangan ähnliche übergeht und welcher nach dem Filtriren und Auswaschen in schwacher, kaustischer Natronlösung aufgelöst wird um die trockene Natriumverbindung durch Eindampfen dieser Lösung zu erhalten. Das *Safrosin* färbt auf Wolle ein viel stärkeres und bläulicheres Roth als das gelbliche Eosin; in Verbindung mit dem Martius'schen Dinitronaphtol lässt es sich für Ponceauroth an Stelle des Cochenilleroths anwenden. Das weingeistig lösliche *Eosin* liefert wärmere und echtere Töne als das wasserlösliche und ist entweder methylirtes oder äthyltirtes Tetrabromfluoresceïn, von welchen das erstere gelbere Nüancen färbt als das letztere. Man erhält es, indem 5 Kilo Tetrabromfluoresceïn mit 10 Kilo Methylalkohol und 9 Kilo Schwefelsäure von 1,834 spec. Gewicht durch 4 St. im Wasserbade erwärmt und dann in viel Wasser gegossen werden. Nach dem Filtriren wird der ausgewaschene Niederschlag in die Kaliumverbindung des vierfach gebromten Fluoresceïns übergeführt, welche getrocknet sich leicht in einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser und zwar mit schöner Fluorescenz auflöst.

Unter dem Namen **Uranin** wird in Amerika das Natriumsalz des *Fluoresceïns* verkauft (J. W. Mallet [1])). H. W. Wiley [2]) beschrieb dessen Absorptionsspectrum.

Chrysolin, ein gelber Farbstoff, ist das Natronsalz des benzylirten Fluoresceïns (F. Reverdin [3])).

Homofluoresceïn, eine sehr schön fluorescirende Verbindung, hat H. Schwarz [4]) aus Orcin durch Einwirkung von Chloroform und verdünntem Aetznatron erhalten. Das rothe Natriumsalz löst sich in Wasser zu einer durchsichtigen, rothgelben Flüssigkeit, die wie Fluoresceïn selbst in sehr starker Verdünnung brillant gelbgrün fluorescirt. Die freie Säure kann aus Essigsäure krystallisirt erhalten werden. Dieselbe bildet sich nach der Gleichung: $3C^7H^8O^2 + 2CO = C^{23}H^{18}O^5 + 3H^2O$; sie ist demnach ein *Trimethylfluoresceïn*.

Anhang: Anilinfarben.

Auf eine Abhandlung von Justus Wolff [5]), in welcher die Darstellungsmethoden für die verschiedenen Arten von **Anilinschwarz**, sowie die Beziehungen dieser Farbstoffe zu einander besprochen wer-

1) Amer. Ch. J. **1**, 69.
2) Amer. Ch. J. **1**, 211.
3) Dingl. pol. J. **231**, 191.
4) Berl. Ber. **12**, 2183.
5) Dingl. pol. J. **233**, 325; 416.

den, kann nur verwiesen werden. Verf. unterscheidet drei Arten von Anilinschwarz: 1) Solches, welches auf der Faser zuerst erzeugt wird. 2) Solches, welches aus Anilin etc. zuerst hergestellt und dann zum Färben verwendet wird. Die Hauptbestandtheile dieses Farbstoffes seien *Violanilin*, $C^{18}H^{15}N^{3}$, oder *Mauvanilin*, $C^{19}H^{17}N^{3}$, denen sich als nächste Verwandte anreihen *Mono-*, *Di-* und *Triphenylviolanilin*, $C^{18}H^{14}N^{3}(C^{6}H^{5})$, $C^{18}H^{13}N^{3}(C^{6}H^{5})^{2}$ und $C^{18}H^{12}N^{3}(C^{6}H^{5})^{3}$, ferner deren Di- und Trisulfosäure. Die phenylirten Violaniline und deren Sulfosalze, neben den entsprechenden Derivaten des Mauvanilins, bilden das im Handel vorkommende *Indulin*. 3) Die Gruppe des *Nigrosins*, welches isomer mit Triphenylviolanilin sei und unter etwas anderen Bedingungen durch Oxydation des Anilins entstehe, als sein Isomeres. Ueber das Färben mit Anilinschwarz auf Wolle und Seide berichtet Delory [1]).

Heinrich Bührig [2]) berichtet über *Cer-Anilinschwarz*, dessen technische Darstellung und Verwendung, sowie namentlich auch über die technische Verarbeitung des Cerits zur Darstellung von *schwefelsaurem Cer*. S. Grawitz [3]) beschreibt die Erzeugung von Anilinschwarz mit Hülfe von Chromaten in Gegenwart von Chloraten und G. Witz [4]) den Werth gewisser chemischer Agentien, welche beim Druck mit Anilinschwarz angewendet werden und gibt den Vanadinsalzen vor den Chromaten den Vorzug.

Ueber *Anilinschwarz* machen ferner Mittheilung Delory [5]), Girardin [6]) und Witz [7]).

Versuche von R. S. Dale und C. Schorlemmer [8]) lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass so wie homologe Rosaniline bestehen, so auch die aus o-Toluidin und Mauveïn bereiteten **Safranine** nicht identisch, sondern homolog sind.

Eine längst aufgestellte, aber späterhin angezweifelte Formel des **Mauveïns**, $C^{27}H^{24}N^{4}$, bestätigt W. H. Perkin [9]). Er stellte daraus eine saure Chlorwasserstoffverbindung $C^{27}H^{24}N^{4}\,2HCl$ und das derselben entsprechende Platinsalz — einen dunkelblauen, kupferglänzenden Niederschlag vorstellend — dar. Jodäthyl wirkt bei 100° leicht auf Mauveïn, unter Bildung von jodwasserstoffsaurem Mauveïn und eines äthylirten Derivates (im Handel unter dem Namen »Dahlia« vorkommend). Es krystallisirt unter gewissen Umständen

1) Dingl. pol. J. **233**, 351.
2) Dingl. pol. J. **231**, 77.
3) Compt. rend. **88**, 389.
4) Compt. rend. **88**, 816.
5) Monit. scient. [3] **9**, 113.
6) Monit. scient. [3] **9**, 115.
7) Monit. scient. [3] **9**, 116.
8) Ch. Soc. J. Sept. 1879, 682.
9) Ch. Soc. J. Nov. 1879, 717.

in prächtigen goldgrün glänzenden schiefen Krystallen, der Formel $C^{27}H^{23}(C^2H^5)N^4\,HJ\,J^2$ entsprechend zusammengesetzt; gewöhnlich resultirt ein Gemenge dieses jodirten Derivates mit jodwasserstoffsaurem Aethylmauveïn. Das aus letzterem dargestellte salzsaure Aethylmauveïn, $C^{27}H^{23}(C^2H^5)N^4\,HCl$, ist sehr leicht in Alkohol löslich, weniger leicht in Wasser. Mit starker Salzsäure bildet es eine schön blaue Lösung. Das entsprechende Platinsalz ist nur wenig in Alkohol löslich und entspricht der Formel $[C^{27}H^{23}(C^2H^5)N^4]^2H^2PtCl^6$. Im commerciellen Mauveïn kommt eine zweite Base, $C^{24}H^{20}N^4$, vor, welches Perkin als Pseudomauveïn bezeichnet. Dieselbe sowie deren Salze sind äusserst leicht in Alkohol löslich. Die salzsaure Verbindung, sowie das entsprechende Platinsalz $(C^{24}H^{20}N^4)^2H^2PtCl^6$ wurden dargestellt. Wird commercielles Mauveïn oxydirt, so resultirt der als *Safranin* im Handel vorkommende schön rothe Farbstoff. Derselbe besteht nach Perkin aus der Chlorwasserstoffverbindung einer von ihm als Parasafranin bezeichneten Base, welche von einem violetten Farbstoff durch Fällen des letzteren mit Aetzkali befreit und nach Neutralisiren des Filtrates und Sättigen mit Kochsalz als rothbrauner Niederschlag, der Formel $C^{20}H^{18}N^4\,HCl$ entsprechend, rein erhalten werden kann. Das salpetersaure Salz krystallisirt aus Alkohol in schönen langen Nadeln mit grünem Glanze und von dunkel granatrother Farbe. Es löst sich nur schwer in Wasser. Von Hofmann und Geyger's Safraninverbindungen unterscheiden sich die des Parasafranins durch ihre Löslichkeit und Krystallisirbarkeit. Mauveïn scheint aus Anilin und p-Toluidin abgeleitet werden zu müssen,

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad H \\ \qquad\qquad\quad | \\ N{-}C^6H^4CH^2{-}N{-}C^6H^4 \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad > CH^2 \\ N{-}C^6H^4CH^2{-}N{-}C^6H^4 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad H \end{array}$$

; Safranin wäre dann

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad H \\ \qquad\qquad\quad | \\ N{-}C^6H^4CH^2{-}N{-}C^6H^4 \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ N{-}C^6H^4CH^2{-}N{-}CH^2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad H \end{array}$$

; p-Safranin:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad H \\ \qquad\qquad\quad | \\ N{-}C^6H^4CH^2{-}N \\ \| \qquad\qquad\qquad\quad > C^6H^4 \\ N{-}C^6H^4CH^2{-}N \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad H \end{array}$$

und Pseudomauveïn

$$\begin{array}{l} \qquad\quad H \\ \qquad\quad | \\ N{-}C^6H^4{-}N{-}C^6H^5 \\ \| \\ N{-}C^6H^4{-}N{-}C^6H^5. \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad H \end{array}$$

Dissociation von Anilinfarben (Rosanilin, Mauveïn, Nicholson's Blau). J. H. Bicket [1]).

TERPENE UND CAMPHER.

Sadtler [2]) beschreibt einen neuen Kohlenwasserstoff, das *Abieten*, welches er als den Typus einer neuen Gruppe von **Terpenen** bezeichnet. *Terpentinöl als Desinfectionsmittel*, E. Rennard [3]). Mehrere Mittheilungen von F. Flavitzky beziehen sich auf die Hydration der Terpene [4]) und die Umwandlungen des linksdrehenden Terpens aus dem französischen Terpentinöl vermittelst der Hydratation und Dehydratation [5]), sowie auf die Zusammensetztung des Terpinols [6]).

K. Preis und B. Raymann [7]) haben *Terpentinöl* mit dem halben Gewicht Jod auf 230—250° erhitzt und erhielten neben gasförmigen, noch nicht näher untersuchten, aber für Kohlenwasserstoffe der Methanreihe erklärten Producten, Flüssigkeiten von den resp. Siedepunkten 70—112°, 138—143°, 155—165°, 173—178° und 189—193°; von 193° an stieg das Thermometer stetig und war es unmöglich, irgend welche Fraction von einigermassen constantem Siedepunkt abzuscheiden. Die zwischen 270 und 300° übergehenden Antheile gaben bei der Elementaranalyse Zahlen, welche auf $C^{10}H^{16}$ hinwiesen; mithin scheinen Polyterpene vorzuliegen. Dest. 72—112° enthielt anscheinend Hydrüre von Toluol und Xylol; gab bei Oxydation Terephtalsäure; die Bromirung lieferte keine definirbare Verbindung. Dest. 138—143° scheint vorwiegend m-Xylol zu sein; gab bei Oxydation Isophtalsäure und bei Nitrirung u. A. bei 176° schmelzende Nadeln eines Nitrokörpers. Dest. 155 bis 165° enthielt Pseudocumol und Mesitylen (mit Hülfe der Sulfamide nachgewiesen), aber kein Propylbenzol; beim Bromiren entstanden nur feste Bromproducte; Schmp. 219°; sublimirbar. Neben diesen Kohlenwasserstoffen scheinen noch Hydrüre vorhanden gewesen zu sein, denn beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entsäure entwickelte sich SO^2; die Dampfd. des bei 162° siedenden Antheils führt zum Moleculargew. 135,5; $C^{10}H^{16}$ verlangt 136. Dest. 173—178° kann nach der Analyse ein Cymolhydrür sein; der

1) Phil. Mag. [5] 8, 136.
2) Arch. Pharm. [3] 15, 464; aus Amer. Journ. Pharm. [4] 9, 176 (1879).
3) Pharm. Z. Russl. 18, 1.
4) Berl. Ber. 12, 1022; 1406.
5) Berl. Ber. 12, 2354.
6) Berl. Ber. 12, 857.
7) Berl. Ber. 12, 219.

Beweis ist nicht erbracht. Dest. 189—193° scheint $C^{11}H^{16}$ zu sein (Dampfd. 146,7), Bromproduct schmolz bei 205° und war $C^{11}H^{18}Br^{8}$. Nach vorläufigen Versuchen wird auch *Cymol* durch Erhitzen mit Jod und Jodwasserstoff in eine Anzahl Kohlenwasserstoffe umgewandelt von C^{8}—C^{12}. Auch H. E. Armstrong [1]) macht Mittheilung über die Einwirkung von Jod auf Terpentinöl.

Sorgfältiges Studium hat G. Bouchardat [2]) ergeben, dass die Hydrate des *Kautschin's* [3]), *Diisopren's* [4]) und Terpentinöls identisch sind. Ferner beschreibt G. B. [5]) die Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Isopren und die Bildung von Kautschuk.

Wie aus Terebenthenmonochlorhydrat und Natrium ein Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{18}$ gebildet wird, so erhielt J. de Montgolfier [6]) aus *Terebenthendichlorhydrat* einen Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{20}$, Sdp. 170°, spec. Gew. 0,8179 bei 0° und 0,8060 bei 17,5°. Ferner zeigt J. de M., dass sich Terebenthendichlorhydrat mit Substanzen wie Camphenen, Campher, Monochlorcampher und ähnlichen zu flüssigen Massen verbinde. Sodann signalisirt J. de M. [7]) ein *Polymeres des Menthens,* welches bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Menthol entstehen soll. Auch Letts [8]) hat die Einwirkung von Natrium auf das Chlorhydrat des Terpentinöls untersucht.

W. A. Tilden [9]) berichtigt seine früher [10]) aufgestellte Behauptung, dass sich *krystallisirtes Terpin* nicht aus den Terpenen der Orangenölgruppe erhalten lasse. Er erhielt nämlich Terpin massenhaft aus Citronenöl, identisch mit dem aus amerikanischem oder französischem Terpentinöl resultirenden.

Die *Umwandlung von Terpentinöl in sog.* optisch inactives, dem Terpen isomeres *Tereben* vermittelst Schwefelsäure geht nach H. E. Armstrong und W. A. Tilden [11]) viel leichter mittelst concentrirter als verdünnter Säure, aber selbst unter den günstigsten Umständen nur sehr langsam und schwierig vor sich. Das Product, einerlei ob amerikanisches oder französisches Terpentinöl zur Verwendung kam, ist mit *Camphen* identisch, und Tereben existirt nicht als besondere Verbindung, sondern besteht aus einem Gemische von Camphen, Terpilen (Sdp. 178°), Cymol und einem paraffinähnlichen Kohlenwasserstoff, $C^{10}H^{20}$. Das mittelst verdünnter

---

1) Berl. Ber. **12**, 1757.
2) Compt. rend. **89**, 361.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 401.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 338.
5) Compt. rend. **89**, 1117.
6) Compt. rend. **89**, 102.
7) Bull. soc. chim. **31**, 520.
8) Arch. Pharm. [3] **15**, 373.
9) Ch. Soc. J. Juni 1879, 286.
10) Ch. Soc. J. Juni 1878.
11) Ch. Soc. J. Nov. 1879, 733; Berl. Ber. **12**, 1752.

(1:1) Schwefelsäure resultirende Product ist frei von Camphen und besteht hauptsächlich aus Terpilen, Cymol, dem Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{20}$ und einer geringen Menge einer sauerstoffhaltigen, fast nicht durch Natrium angreifbaren Substanz. Derjenige Theil des durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentinöl erhaltenen Productes, welcher sich nicht mittelst Wasserdampf verflüchtigen lässt — sog. *Colophen* — ist ein Gemenge von, der Formel $C^{10}H^{16}$ entsprechenden Polymeren. Wird dies Colophen für sich destillirt, so resultirt eine weitere Menge mit Wasserdampf flüchtiger Kohlenwasserstoffe, ähnlich in Zusammensetzung derjenigen des »Tereben«-Gemisches, enthält daneben aber noch etwas optisch inactives Camphol (Borneol). Die beste Methode, reines, optisch inactives Camphen aus Tereben zu erhalten, besteht darin, dass man zuerst letzteres mittelst concentrirter heisser Schwefelsäure völlig polymerisirt, das Product von Cymol etc. durch Destillation mit Wasserdampf befreit, dann für sich destillirt, den bei 156—160° übergehenden Rest des Destillats mit Salzsäure behandelt und das so erhaltene chlorwasserstoffsaure Camphen mit alkoholischer Kalilösung zersetzt. Inactives Camphen wird mittelst doppelt chromsaurem Kalium und Schwefelsäure zu optisch inactivem Campher oxydirt. Letzterer liefert Camphersäure bei der Oxydation mit Salpetersäure, diese Camphersäure ist jedoch von gewöhnlicher Camphersäure durch ihren viel höheren Schmelzpunkt (223°) unterschieden. H. E. Armstrong [1]) berichtet ferner über die Bildung des Cymols und des Kohlenwasserstoffs $C^{10}H^{16}$ durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Terpene, W. A. Tilden [2]) über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Terpene.

Nach E. Jahns [3]) ist Carvacrol der Hauptbestandtheil (50 bis 80 %) des ätherischen Oels von *Origanum hirtum Link*. In kleinerer Menge sind darin *Terpene* (Sdp. 172—176°) enthalten, sowie ein mit Eisenchlorid violette Färbung gebendes Phenol und eine flüchtige Säure. Auf die Beschreibung der Versuche zur Untersuchung des Carvacrols sei verwiesen. Verf. stellte die Sulfosäure dar, deren Ba-salz mit 5 H^2O, K-salz mit 1 H^2O, Ag-salz mit 2 H^2O und Mg-salz mit 12 H^2O krystallisirt; Na- und Ca-salz krystallisiren in Nadeln. Auch im *Cretisch-Dostenöl* ist Carvacrol ein Hauptbestandtheil.

O. Schmiedeberg und H. Meyer [4]) haben aus Hundeharn nach Campher*fütterung* zwei stickstofffreie, als α- und β-Campho-

1) Berl. Ber. **12**, 1759.
2) Berl. Ber. **12**, 1131.
3) Arch. Pharm. [3] **15**, 1.
4) Z. phys. Ch. **3**, 422.

glykuronsäure bezeichnete Säuren und eine stickstoffhaltige Säure, welche sie Uramidocamphoglykuronsäure nennen, abgeschieden. Die *α-Camphoglykuronsäure*, $C^{16}H^{24}O^{8} + H^{2}O$, krystallisirt aus Wasser in Täfelchen, verliert bei 100° ihr Krystallwasser, $[\alpha]_D = -32{,}85°$ (bei 17—55°). Silbersalz, $C^{16}H^{23}AgO^{8}$, Nadeln; Bariumsalz, $C^{16}H^{22}BaO^{8}$, krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. $H^{2}O$ schlecht in Platten, aus heissem, verdünntem Alkohol in dünnen, biegsamen Nadeln mit 1 Mol. $H^{2}O$. Die β-Camphoglykuronsäure ist der α-Säure sehr ähnlich, jedoch amorph. Werden beide Säuren mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure erwärmt, so spalten sie sich in Campherol und Glykuronsäure. *Campherol*, $C^{10}H^{16}O^{2}$, Tafeln, Schmp. 197—198°; bildet mit Säuren Aether. *Glykuronsäure* (anhydrid), $C^{6}H^{8}O^{6}$, krystallisinisch, reducirt alkal. Kupferlösung. Bariumsalz, $(C^{6}H^{9}O^{7})^{2}Ba$, amorph. Beide Camphoglykuronsäuren geben bei Oxydation durch Chromsäure oder Salpetersäure, CO^{2}, Ameisensäure, Campherol und Camphersäure. Die *Uramido-camphoglykuronsäure* ist noch nicht näher untersucht.

J. Riban [1]) reclamirt Priorität gegenüber Kachler bezüglich der Umwandlung des Chlorids $C^{10}H^{17}Cl$ in festes Camphen [2]). Letzterer [3]) berichtet ausführlich über seine Untersuchungen des *Borneocamphers*. In Gemeinschaft mit F. V. Spitzer hat J. Kachler [4]) die Camphene aus Borneolchlorid und aus Campherdichlorid untersucht. Das Camphen aus Borneolchlorid schmilzt bei 51—52° und liefert mit Salzsäure glatt die Verbindung $C^{10}H^{17}Cl$. Das Camphen aus Campherdichlorid zeigt dagegen den Schmelzpunkt 57—58°; dasselbe addirt nicht vollständig Salzsäure und enthält geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffes (wahrscheinlich Hydrocamphen $C^{10}H^{18}$) beigemengt, dem die Fähigkeit abgeht Salzsäure zu addiren. Wird letzterer aus dem Salzsäureadditionsproduct durch Umkrystallisiren entfernt und darauf die reine Salzsäureverbindung mit Wasser zerlegt, so resultirt ebenfalls ein Camphen vom Schmelzpunkt 51—52°, das sich dann auch wieder mit Salzsäure glatt in die Verbindung $C^{10}H^{17}Cl$ überführen lässt. Beide Camphene verschiedenen Ursprungs gehen, mit Chromsäuremischung behandelt, in Campher über. Werden die Camphene mit verdünnten Säuren längere Zeit erwärmt, so findet theilweise Umwandlung in Borneol statt. Sowohl die Chlorhydrate der Camphene als auch

1) Bull. soc. chim. 31, 157.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 387.
3) Ann. Ch. 197, 86; Wien. Ber. 78, II. 617 vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 386.
4) Wien. Anz. 1879, 176.

Borneolchlorid liefern mit essigsaurem Silber den entsprechenden Essigsäureäther, und nach der Zersetzung des letzteren mit Aetznatron Borneol. Nachdem das Camphen aus Borneolchlorid und Camphen aus Campherdichlorid sich in den chemischen Reactionen vollkommen gleich verhalten und die ursprüngliche Differenz im Schmelzpunkt aufgeklärt ist, können dieselben als identisch betrachtet werden. Das Camphen wäre als ungesättigter Kohlenwasserstoff zu betrachten, der den eigentlichen Kern der Körper aus der Camphergruppe bildet.

J. de Montgolfier[1]) hat ein *Camphol* (»camphol de garance«), $[\alpha]_D = -36°, 15'$, durch Oxydation in *Campher,* $[\alpha]_D = -42°, 43'$, diesen durch Reduction in ein Camphol, $[\alpha]_D = -11°, 31'$, und dieses wieder durch Oxydation in Campher, $[\alpha]_D = -41°$, verwandelt. Aus rechtsdrehendem Camphol, $[\alpha]_D = +37°$, erhielt er durch analoge Umwandlungen zunächst Campher, $[\alpha]_D = +43°$, dann Camphol, $[\alpha]_D = +10°$ und weiter Campher, $[a]_D = +43°$. Weiter gibt Verf. an, in verschiedenen Proben von Campher kleine Mengen von Campholen gefunden zu haben.

Campherchloride, Camphen und *Homologe des Camphens;* F. V. Spitzer[2]).

Anthemol, ein Isomeres des Camphers, im *Römisch-Camillenöl* (siehe pag. 190).

Chicle ist ein aus Mexiko stammendes Surrogat für Kautschuk und Gutta-Percha. Es enthält nach Prochaska und Endemann[3]) neben Zucker, Arabin, Calciumoxalat, -sulfat und -phosphat, sowie löslichen Salzen von Ca, Mg und K, 75 % Harz, welches im Wesentlichen besteht aus zwei Sauerstoffverbindungen, $C^{10}H^{16}O$ und $C^{20}H^{28}O$ (?) [identisch mit dem von Payen und Oudemans aus Gutta-Percha gewonnenen *Alban-* und *Fluaöl,* und in Alkohol löslich] und Kohlenwasserstoffen der Formel $C^{10}H^{16}$ (in Alkohol unlöslich).

Durch Erhitzen von camphersaurem Calcium mit ameisensaurem Calcium hat J. de Montgolfier[4]) Campher erhalten. Nebenbei entstand eine bei 230—235° siedende Flüssigkeit, welche nach der Formel $C^9H^{14}O$ zusammengesetzt war und den Namen *Camphren* erhielt. J. de M. gibt ferner an, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Campher kein Gemisch von Verbindungen, sondern eine

---

1) Compt. rend. **89**, 101.
2) Ann. Ch. **196**, 259; **197**, 126; Wien. Ber. **78**, II. 433; 441; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1878, 387.
3) Arch. Pharm. [3] **15**, 264.
4) Compt. rend. **88**, 915.

bei 230—235° siedende, chemisch einheitliche, flüssige Substanz entstehe.

M. Ballo berichtet über die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf *Camphersäure* und die Amide derselben [1]), sowie über die *Constitution der Campherverbindungen* [2]).

PYRIDIN UND CHINOLINBASEN UND VERWANDTES [3]).

Pyridin. (A. W. Hofmann [4]); vergl. Piperidin.) Lässt man zu einer Lösung von *salzs. Pyridin Brom* fliessen, so entsteht ein orangegelbes krystallinisches Additionsproduct, wohl $C^5H^5NBr^2$, das sich schon bei gelindem Erwärmen in *Brom* und *Pyridin* spaltet. Erhitzt man diese Verbindung auf 200°, so entsteht neben BrH ein krystallinisches Substitutionsproduct. Dasselbe erhält man reichlicher beim Erhitzen von *Brom* mit *salzs. Pyridin.* Es entsteht neben BrH und $CHBr^3$ *Dibrompyridin*, $C^5H^3Br^2N$. (Dampfd. 119 statt 118,5.) Krystallinisch erstarrendes Oel, mit den Wasserdämpfen flüchtig. Schmp. der Krystalle 109—110°. Besitzt noch schwach basische Eigenschaften. Es löst sich in conc. Salzsäure und wird durch Wasser aus dieser Lösung gefällt. *Platindoppelsalz:* $(C^5H^3Br^2NHCl)^2PtCl^4$, büschelförmige Aggregate oder prachtvolle, grosse, rhombische Tafeln; durch Wasser zersetzbar. Das *Dibrompyridin* besitzt schwachen, aber eigenthümlichen und nicht unangenehmen Geruch; beginnt schon bei 100° zu sublimiren; ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich aber, wenn auch schwierig, in kochendem Wasser. In siedendem Alkohol ist es etwas löslicher, dagegen nur wenig löslich in kaltem. In Aether ausserordentlich leicht löslich. Sublimirt krystallisirt es in Nadeln, ebenso aus Aether. Aus der heissen Alkohollösung setzt es sich in zolllangen Bändern ab. Das *Dibrompyridin* zeigt grosse Widerstandsfähigkeit. Durch Kochen mit wässriger oder alkoholischer Natronlösung wird es nicht angegriffen, ebensowenig durch Barytwasser oder wässriges und alkoh. Ammoniak. Löst sich in conc. SO^4H^2 und wird durch Wasser wieder abgeschieden. $K^2Mn^2O^8$ ist ohne Einfluss, ebenso NO^3H. Durch Natriumamalgam scheint Pyridin zurückgebildet zu werden. — Neben dem *Dibrompyridin* entsteht bei ca. 170° siedendes *Monobrompyri-*

---

1) Ann. Ch. **197**, 321; Berl. Ber. **12**, 327.

2) Berl. Ber. **12**, 1597.

3) Vergl. auch bei »Chinaalkaloide« und »Piperidin.«

4) Berl. Ber. **12**, 988; Berl. Monatsb. 1879, 386.

din, ein stark nach *Pyridin* riechendes Oel. *Platindoppelsalz:* $(C^5H^4BrN\ HCl)^2\ PtCl^4$, krystallinisch, schwerer löslich als die Salze sowohl des Pyridins als des Dibrompyridins.

Picolin. (H. Weidel [1])). W. verarbeitete 1400 Kg. *animalischen Theers.* Derselbe beginnt bei ca. 80° zu sieden und es destillirt unter massenhafter Entwicklung von *Ammoniak* ein mit Wasser gemischtes *Oel* über. Das Thermometer steigt gleichmässig bis 250°, bei welcher Temperatur die Destillation unterbrochen werden muss, da nunmehr die starke, schon bei 180° beginnende Sublimation von *Cyanammonium, kohlens. Ammon* u. s. w. die Kühlröhren verlegen würde. Um die Basen aus dem Destillat zu scheiden, wird dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 30) ausgeschüttelt. Die Säure färbt die lichtgelben Oele sofort dunkelbraunroth; es tritt Erwärmung ein und Entwicklung grosser Mengen von *Kohlensäure*, *Blausäure* und *Schwefelwasserstoff.* Die saure Lösung wird concentrirt bis zur Concentration eines dünnen Syrups, dabei verflüchtigt sich oder verharzt ein grosser Theil des *Pyrrols* und krystallisirt *schwefels. Ammonium* aus. Die abgegossene Flüssigkeit wird mit conc. Natronlauge versetzt, wodurch sich die Basen zunächst als ein noch sehr gefärbtes Oel abscheiden, das mit festem Aetznatron getrocknet und dann destillirt wird. Das Destillat ist nunmehr viel reiner, enthält aber noch immer erhebliche Mengen von *Pyrrol*, von dem es erst vollständig befreit wird, wenn man es mit einem Ueberschuss von Salzsäure anhaltend im Sieden erhält, hierauf wieder mit Natron versetzt, trocknet und wiederholt umdestillirt. Es wurden so aus den 1400 Kg. Theer 18½ Liter trockner Basen, von 95—250° siedend, erhalten. Die Basen wurden von 5 zu 5 Grad fractionirt; constantere Siedepunkte liessen sich nicht erhalten. — Verhältnissmässig leicht lässt sich nur *Pyridin* rein und von richtigem Siedepunkt erhalten, da es gegen oxydirende Agentien sehr widerstandsfähig ist. — Zur Gewinnung des *Picolins* wurden die von 130—145° siedenden Fractionen benutzt, welche Neigung zeigten bei ca. 133—139° constant zu werden. Sowohl das bei 133° als auch bei 139° Uebergehende gab bei Analyse und Dampfdichte Zahlen, die für *Picolin* stimmten, doch sind sie gewiss nicht identisch, da sie verschiedene Oxydationsproducte liefern. — Bei Oxydation der bei 132—140° übergehenden Basen mit Kaliumpermanganat erhielt W. *zwei isomere Pyridinmonocarbonsäuren*, die **Picolinsäure** und die von W. dargestellte, von Laiblin (vergl.

1) Berl. Ber. **12**, 1989; Wien. Anz. 1879, 116.

pag. 468) näher untersuchte **Nicotinsäure.** Bezüglich der Trennung beider sei auf die Abhandlung verwiesen. Die *Picolinsäure*, $C^6H^5NO^2$, stellt ein Aggregat von feinen, weissen, anscheinend prismatischen Nadeln dar, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Sie schmilzt beim Erhitzen (Schmp. 134,5—136°), sublimirt dann (theilweise schon bei 100°) in schönen, stark glänzenden Nadeln und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verbreitung eines stechenden Geruches. Sie ist geruchlos, hat einen faden, sauren, hinterher etwas bittern Geschmack. Krystallwasserfrei. Die wässrige Lösung wird weder durch Bleizucker noch durch Bleiessig gefällt. Salpeterssaures Silber fällt Säure und Ammoniaksalz schleimig weiss. Wird die Lösung der Säure oder eines Salzes mit essigs. Kupfer versetzt, so fallen violblaue, metallisch glänzende Nadeln und Blättchen heraus. Durch Eisenvitriol werden Picolinsäurelösungen äusserst schwach gelb gefärbt. *Kalisalz:* kleine Schuppen oder Nadeln, äusserst zerfliesslich. Die Lösung schäumt beim Schütteln. *Natronsalz:* ebenso. *Ammonsalz:* farblose Tafeln von starkem Glasglanz, sehr leicht in Wasser löslich. Triklinisch. (Krystallbeschr. von Ditscheiner, ebenso die folgenden.) *Calciumsalz:* $C^6H^4caNO^2$ $^2/_3H^2O$. Feine weisse, seideglänzende, zu Büscheln verwachsene Nadeln; wenn einmal krystallisirt, in Wasser ziemlich schwer löslich. Das Krystallwasser entweicht bei 160°. *Bariumsalz:* $C^6H^4baNO^2$ $^1/_2H^2O$, mikroskopische, sandige, harte Krystallprismen, weit schwerer löslich als das Ca-salz. Das Wasser entweicht bei 160°. *Magnesiumsalz:* $C^6H^4mgNO^2$ H^2O. (Wasser bei 140° entweichend.) Krystallisirt beim Abdampfen der Lösung in glänzenden, harten Prismen. Schief prismatisch (D.). *Cadmiumsalz:* $C^6H^4cdNO^2$, weisse, kleine, glänzende Täfelchen von zuckerartigem Geschmack. *Kupfersalz:* $C^6H^4cuNO^2$, s. o. *Salzs. Salz*: $C^6H^5NO^2HCl$, grosse, farblose, stark glänzende Krystalle; werden bald opak. Prismatisch (D.). *Platindoppelsalz*: grosse, schön glänzende, orangerothe Krystalle (nach dem Umkrystallisiren nur noch Blättchen). In Wasser löslich. Schief prismatisch (D.). $(C^6H^5NO^2HCl)^2PtCl^4 \cdot 2H^2O$. Spec. Gew. bei 21,8°: 2,0672. — Beim Erhitzen des *Kalksalzes* entstand *Pyridin* und *Dipyridin.* Das *Kaliumsalz* mit alkoh. KOH erhitzt liefert noch glatter *Pyridin* und *Kohlensäure.* — Bei Einwirkung von *Natriumamalgam* auf das Natriumsalz färbt sich die Lösung gelb und es entsteht eine *neue Säure* $C^6H^8O^3$. Kleine, farblose, concentrisch gruppirte Nadeln; Schmp. bei 85°; zerfliesslich. Beim Erhitzen schmilzt sie, bläht sich auf und ver-

breitet Geruch nach verbranntem Papier. Sie besitzt angenehm sauren Geschmack, löst sich ausserordentlich leicht in Wasser, fast gar nicht in kaltem oder warmem Alkohol. Aether nimmt in der Siedhitze ziemlich viel auf. Die wässrige Lösung der Säure oder des Ammonsalzes wird nur durch Bleiessig gefällt. Letzteres gibt auch mit Silbernitrat einen lichtempfindlichen, weissen Niederschlag, der sich schon bei gelindem Erwärmen von ausgeschiedenem Silber schwärzt. Die Säure reducirt die Trommer'sche Kupferlösung. Es wurde nur das Ca-, Ba- und Cd-salz untersucht. Die andern Salze sind zu hygroskopisch. *Calciumsalz:* $C^6H^7caO^8$, durch absol. Alkohol als weisses, kreidiges, amorphes Pulver gefällt. *Bariumsalz:* $C^6H^7baO^8$; dem vorigen gleich. *Cadmiumsalz:* $C^6H^7cdO^8$, ebenso. — Die zweite *Pyridinmonocarbonsäure* erwies sich als Laiblin's *Nicotinsäure.* Spec. Gew. des *Platindoppelsalzes* bei 21,8° gleich 2,1297. Das *Ammon-* und das *Magnesiumsalz* lassen sich nicht in grösseren, wohlausgebildeten Krystallen erhalten. Das *salzs. Salz* krystallisisirt schiefprismatisch (Krystallbeschr.). Die Abspaltung von *Pyridin* erfolgt auch hier glätter durch Aetzkali, als aus dem Kalksalz. Mit *Natriumamalgam* scheint dieselbe stickstofffreie Säure zu entstehen, wie aus der Picolinsäure. — Da *2 verschiedene Pyridincarbonsäuren* bei der Oxydation erhalten waren, nahm W. an, es seien auch *2 verschiedene Picoline* im Theer enthalten gewesen. Es gelang ihm zwei Fractionen: eine bei 133,9°, die andere bei 139,2° zu erhalten; die vollständige Trennung gelingt nur durch die Platinsalze; das des *α-Picolins* (Sdp. 133,9°, uncorr.) ist schwerer löslich, als das des *β-Picolins* (Sdp. 140,1°). Man erhält zuerst Blättchen, dann Nadeln. — Das *α-Picolin* ist optisch inactiv und liefert bei der Oxydation nur *Picolinsäure.* Aus der mässig concentrirten, etwas angesäuerten Lösung scheidet sich das *Platindopdelsalz,* $(C^6H^7N\,HCl)^2\,PtCl^4\,H^2O$, in grossen, wenig glänzenden, gelben, prismenförmigen Tafeln aus, die bei öfterem Umkrystallisiren zwar wieder von gleicher Zusammensetzung erhalten werden, aber einen andern Habitus besitzen. Das Wasser entweicht bei 110°. Schiefprismatisch (Krystallbeschr.). Wird die Lösung des Platindoppelsalzes sehr stark mit Salzsäure versetzt, so wird die Verbindung in *krystallwasserfreien,* grossen, stark glänzenden, morgenrothen Prismen erhalten; schiefprismatisch (Krystallbeschr.) — Das *β-Picolin* ist schwach linksdrehend (bei 200 Mm. langem Rohr 1°) und ist in Wasser schwieriger löslich als das α-Picolin; liefert bei der Oxydation nur *Nicotinsäure.* Die *Platinverbindung,* $(C^6H^7N\,HCl)^2PtCl^4\,H^2O$, stellt eine wie $K^2Cr^2O^7$ ge-

färbte Verbindung dar, die in stark glänzenden, grossen, prismatischen Krystallkörnern beim langsamen Verdunsten erhalten wird. Beim raschen Abkühlen conc. Lösungen krystallisirt sie in Nadeln. Prismatisch (Krystallbeschr.). — Als ein *γ-Picolin* glaubt W. das *Picolin* Baeyer's [1]), aus *Acroleïnammoniak*, ansprechen zu dürfen.

Nicotinsäure. R. Laiblin [2]) berichtet Ausführlicheres über seine *Nicotinsäure*. — Das reine *Nicotin*, bez. dessen Darstellung auf die Abhandlung verwiesen sei, siedet bei 240—242° (Landolt [3]) 241,5°). Es riecht eigenthümlich narkotisch, an Tabak in keiner Weise erinnernd. — Versuche, das Nicotin durch *Salzsäure* unter Druck zu spalten, führten zu keinem Resultate. — Bei Einwirkung von Zn und HCl auf das *bromwasserstoffs. Bromnicotin*, $C^{10}H^{13}N^2Br^5$, entstanden nur Doppelverbindungen des Nicotins mit *Zinkchlorid*. — Indem wir die Vorversuche zur Oxydation des Nicotins unberührt lassen, tragen wir nur das Fehlende zur *Nicotinsäure* nach. Die *Nicotinsäure* krystallisirt in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 225—227°. Sie ist mit Weidel's *Nicotinsäure* identisch und eine *Pyridincarbonsäure*. — *Silbersalz*, $C^6H^4AgNO^2$, lange, farblose Nadeln. *Calciumsalz*: $(C^6H^4NO^2)^2Ca\ 5H^2O$; grosse, messbare Krystalle. *Kalisalz*: $C^6H^4KNO^2$, farblose, fettige, hygroskopische Blättchen; in Alkohol sehr leicht löslich, durch Aether fällbar. *Platindoppelsalz*, $(C^6H^5NO^2)^2\ 2HCl\ PtCl^4\ 2H^2O$, grosse wohlausgebildete dunkelorangerothe Krystalle, zuweilen feine lange Nadeln von gleicher Zusammensetzung. *Golddoppelsalz*, $(C^6H^5NO^2)^2\ 2HCl\ AuCl^3$; kleine gelbe Blättchen, zuweilen breite Nadeln, in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Zersetzt sich leicht. *Salzsaures Salz*, $(C^6H^5NO^2)HCl$, tafelförmige Krystalle, gut ausgebildet. *Bromwasserstoffsaures Salz*, $C^6H^5NO^2\ HBr$, gekrümmte, zu Rosetten gruppirte Tafeln. Bezüglich des quantitativen Verlaufs der Abspaltung von *Pyridin* bei trockener Destillation des *Kalksalzes*, siehe die Abhandlung. — Versuche zur Synthese des *Nicotinsäureäthers* aus *Pyridin* und *Chlorkohlensäureäther* ergaben negatives Resultat. Ebenso wurde aus *nicotinsaurem Silber* und *Jodäthyl* nicht der Aether, sondern wieder Nicotinsäure erhalten. Dagegen scheint er (als ölige Flüssigkeit) bei der Einwirkung von *Alkohol* auf das *salzsaure Nicotinsäurechlorid* zu entstehen. — Letzteres, $C^5H^4N\ COCl\ HCl$, wird bei Einwirkung von PCl^5 auf nicotinsaures Kalium erhalten. Es sub-

1) Ann. Ch. Ph. **155**, 281.
2) Ann. Ch. **196**, 129; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 531. Im Bericht für 1877 fehlt der Literaturnachweis: Berl. Ber. **10**, 2136.
3) Ann. Ch. **189**, 318.

limiren lange Nadeln oder destilliren ölige Tropfen, die krystallinisch fest werden, beide identisch. Leicht zersetzlich; in absolutem Aether, $CHCl^3$, C^6H^6 und Petroleumäther nahezu unlöslich. Liefert mit Wasser sehr heftig wieder *Nicotinsäure*. Ein Amid liess sich durch NH^3 oder carbaminsaures NH^4 nicht erhalten. — Als Producte der trockenen Destillation von *salzs. Nicotin-Chlorzink* ($C^{10}H^{14}N^2$ 2HCl $ZnCl^2$ $4H^2O$) mit Aetzkalk ergaben sich: *Pyrrol* [1]), *Ammoniak, Methylamin*, eine *Base* vermuthlich der Formel $C^{10}H^{11}N$, grosse Mengen *Wasserstoff* neben Spuren gesättigter und ungesättigter *Kohlenwasserstoffe*. — Die Base $C^{10}H^{11}N$ besitzt schwach gelbliche Farbe und äusserst durchdringenden widerwärtigen Geruch. Sie ist in Wasser nicht oder doch nur schwer löslich und sinkt in demselben zu Boden. Der Sdp. liegt zwischen 250 und 270°. Die salzsaure Lösung gab mit $PtCl^4$ zunächst keinen Niederschlag, nach und nach jedoch färbt sich die Flüssigkeit roth, während zugleich sammtartiges, schön carminrothes *Platindoppelsalz*, $(C^{10}H^{11}N\ HCl)^2$ $PtCl^4$, abgeschieden wurde. Leicht zersetzlich.

Aldehydcollidin [2]) ist nach den Versuchen von A. Wischnegradsky [3]) *Trimethylpyridin*, $C^5H^2N(CH^3)^3$. — Die bei 175 bis 177° siedende Fraction lieferte bei *Oxydation* mit Chromsäure und Schwefelsäure Methyldicarbopyridinsäure $C^8H^7NO^4$. Die Säure stellt in reinem Zustande weisse, sehr feine, schwer in kaltem, aber leicht in heissem Wasser lösliche Prismen dar, ist leicht sublimirbar, wobei sie z. Th. verkohlt und gibt eine röthlich gelbe Färbung mit Eisenvitriol. *Silbersalz:* weisser amorpher Niederschlag, in Wasser unlöslich. *Kalksalz*, feine glänzende Nadeln, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Letzteres liefert bei trockener Destillation *Picolin* (C^6H^7N, *Methylpyridin.*).

Ein **Collidin** erhält A. Wurtz [4]) neben anderen Producten durch trockene Destillation von Aldol-Ammoniak. Sdp. 177 bis 179° bei 763 Mm. Spec. Gewicht bei 0° ist 0,943. Platinsalz: orangeroth, beständig, sehr löslich in H^2O, wenig in Alkohol, dadurch fällbar. Schmilzt in kochendem Wasser vor der Auflösung und scheidet sich beim Erkalten in erstarrenden Tröpfchen wieder ab. Scheint mit dem Knochenölcollidin nicht identisch zu sein [5]).

Ein **neues Collidin**, $C^8H^{11}N$, hat A. Richard [6]) aus dem *Thieröl*

1) *Pyrrol-Cadmiumchlorid* ist in Wasser nicht sehr unlöslich.
2) Ador und Baeyer, Ann. Ch. Ph. **155**, 300.
3) Berl. Ber. **12**, 1506.
4) Compt. rend. **88**, 942; Berl. Ber. **12**, 1710.
5) Vielleicht weil letzteres keine einheitliche Substanz ist.
6) Bull. soc. chim. **32**, 486.

erhalten. Er verarbeitet 200 Kg. Knochentheer und erhält daraus 2 Kg. *rohe Pyridinbasen.* Er trennte durch fractionirte Destillation und reinigte durch Oxydation der beigemengten Basen. Er gibt folgende Siedepunkte und spec. Gewichte:

Pyridin	Sdp. 115°	spec. Gew. bei 0° 0,9802
Picolin (vgl. Weidel)	Sdp. 135°	» » » » 0,9660
Lutidin	Sdp. 156°5	» » » » 0,9377.

Das *Collidin* Anderson's konnte er nicht erhalten. Richard's *Collidin* siedet bei 179—180°; spec. Gew. 0,9291 bei 0°; farblose Flüssigkeit die sich an der Luft allmählig färbt. *Platinsalz:* unkrystallisirbare, klebrige Masse, braungelb, unlöslich in Wasser und Säuren. Er hält es auch für verschieden von Baeyer's *Aldehydin,* von der Wurtz'schen *Base aus Aldolammoniak* und von William's *Base aus Cinchonin.* Die Löslichkeit der Chloroplatinate letzterer fand er für je 1 CC. Wasser von 60° für:

Base aus Cinchonin:	0,0213 Gr.
Base aus Aldolammoniak:	0,0495 »
Aldehydin:	0,0500 »

(Auch etwas *Aethylalkohol* fand er im *Thieröl).*

Lutidin. (H. Weidel und J. Herzig[1]) Durch Oxydation der zwischen 150—170° siedenden Basen des Knochentheers, welche die Zusammensetzung des *Lutidin's,* C^7H^9N, besitzen, erhielten Verff. *zwei isomere Pyridincarbonsäuren,* $C^7H^5NO^4$ oder $C^5H^3N(COOH)^2$, die *Isocinchomeronsäure* und die *Lutidinsäure.* Es sind also in dem von 150—170° siedenden Theil der Basen *zwei isomere Lutidine* und zwar *zwei Dimethylpyridine,* $C^5H^3N(CH^3)^2$, enthalten. Die *Isocinchomeronsäure* schmilzt bei 237,5°, ist in Wasser kaum löslich, während die *Lutidinsäure* in Wasser leicht löslich ist und bei 219° schmilzt. Letztere Säure gibt mit Eisenoxydulsalzen eine blutrothe Färbung, während die *Isocinchomeronsäure* eine bräunlichgelbe Färbung liefert. Mit der *Cinchomeronsäure* (s. d.) sind beide nur *isomer.* Bei der Destillation mit Aetzkalk liefern sie *Pyridin.* Beim Erhitzen der *Isocinchomeronsäure* entsteht unter Abspaltung von CO^2 die *Nicotinsäure* (s. pag. 466 und 468); *Lutidinsäure* liefert analog die *dritte Pyridinmonocarbonsäure,* die *Isonicotinsäure.* Schmp. 309°. (s. auch pag. 467).

A. Baeyer[2]) gelangte zum **Chinolin** von *Hydrocarbostyril* aus. Behandelt man dies mit Phosphorpentachlorid (und einigen

---

1) Wien. Anz. 1879. 262. 2) Berl. Ber. **12,** 460; 1320.

Tropfen $POCl^3$), so erhält man ein *Dichlorchinolin,* $C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CCl{=}CH\\ N{=}CCl\end{array}\right.$

oder $C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}CCl\\ N{=}CCl\end{array}\right.$. Krystallinisch erstarrendes Oel; Schmp. der umkrystallisirten Substanz 104—105°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn, in Wasser selbst in der Wärme fast unlöslich. In Alkalien ist sie nicht löslicher als in Wasser, verhält sich dagegen starken Säuren gegenüber wie eine schwache Basis und gibt mit *Jodwasserstoff* ein schön krystallisirendes, schwer lösliches Salz, dagegen mit Platinchlorid keine Verbindung. Scheint unzersetzt flüchtig zu sein und besitzt einen starken, ein wenig an Chinolin erinnernden Geruch. Bei Reduction, am besten mit Eisessig, der mit Jodwasserstoffgas gesättigt ist, geht es in *Chinolin* $C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}CH\\ N{=}CH\end{array}\right.$ über.

Nach A. Wischnegradsky[1]) gibt *Chinolin* bei Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure eine gut krystallisirende Säure, die im Verhalten und bei der trocknen Destillation mit Ramsay und Dobbie's[2]) Dicarbopyridensäure übereinstimmt. Mit *Zink* und *Salzsäure* liefert *Chinolin* zwei Reductionsproducte; eines harzig, das andere flüssig, siedet bei einer dem Siedepunkt des *Chinolin's* nahe liegenden Temperatur, unterscheidet sich aber von diesem durch die Eigenschaften der *Chlorwasserstoffverbindung,* die aus Wasser in grossen Platten und aus Alkohol in langen Prismen krystallisirt.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[3]) erhielten bei Oxydation von *Chinolin* mit Kaliumpermanganat *Dicarbopyridinsäure,* $C^7H^5NO^4$. Sie krystallisirt in kurzen glänzenden Prismen, welche wasserfrei sind und bei 222—225° schmelzen, nachdem sie schon vorher sich allmählich dunkler gefärbt haben. (Vielleicht war dabei Laiblin's *Monocarbopyridinsäure* entstanden.) Sie löst sich in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, beim Erwärmen leichter, in Aether und Benzol ist sie sehr schwer löslich. *Barium-* und *Silbersalz:* $C^7H^3NO^4Ba$ und $C^7H^3NO^4Ag^2$ gallertartige Niederschläge, welche bei Wasserbadwärme krystallinisch werden. Beim Erhitzen des Kalksalzes entsteht ein alkalisch reagirendes Destillat, das den Geruch der Dippel'schen Basen zeigt. Wegen einer weitern Dicarbopyridinsäure von H. und v. D. siehe bei Chinin, Oxydation.

1) Berl. Ber. **12**, 1480.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 488.
3) Berl. Ber. **12**, 747.

Nitrochinolin $C^9H^6N^2O^2$ (wohl mit *Nitrolepidin* vermengt) erhielt W. Königs[1]) beim Behandeln von *Chinolin* mit *Salpetersäure* (und Schwefelsäure). Weisse Krystalle, in verdünnten Säuren mit Leichtigkeit löslich. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. *Platindoppelsalz:* röthlich gelbe Nädelchen $(C^9H^6N^2O^2\,HCl)^2\,PtCl^4$. Neben dem Nitrochinolin entsteht eine saure Verbindung, in Aether löslich; in Natronlauge löst sie sich mit dunkelrother Färbung. Bei Reduction des *unreinen Nitrochinolins* mit Zinn und Salzsäure wurde eine mit den Wasserdämpfen flüchtige Base erhalten, dessen Analyse mehr zu *Amidolepidin* stimmte. Weisse Krystalle vom Schmp. 71—74°. Löst sich in verdünnten Säuren mit gelber Farbe. Die schwefelsaure Lösung gibt mit $K^2Cr^2O^7$ dunkelrothe Färbung. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich; die wässrige Lösung trübt sich auf Zusatz von starker Natronlauge. Das *Platindoppelsalz* ist noch leichter löslich, als das des Nitrochinolins.

Chinolin erhielt W. Königs[2]) beim Ueberleiten von *Allylanilin* über schwach rothglühendes Bleioxyd.

Bei Oxydation des *Chinolins* mit Kaliumpermanganat entstand, nach W. Königs[3]), ein Gemenge von *Pyridindi-* und *Pyridinmonocarbonsäure*, aus dem durch Umkrystallisiren die *Dicarbonsäure* rein erhalten wurde. Mit Natronlauge erhitzt, Geruch nach *Pyridin.* Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in heissem. K. bespricht auch das Verhalten der Cu-, Ag- und Ba-lösung. Mit $FeSO^4$-lösung röthlich gelbe Färbung. Die Säure schmilzt unter Kohlensäureentwicklung und es entsteht eine neue Säure, welche die $FeSO^4$-reaction nicht mehr gibt.

In einer vorläufigen Notiz über die **Einwirkung des Natriums auf Chinolin und Lepidin** theilt C. Greville Williams[4]) mit dass diese Basen, mit Natriumamalgam behandelt unter Wärmeentwicklung zuerst rothbraun werden, und sich dann in eine feste Masse verwandeln, welche mit Wasser ein gelbliches Oel liefert. Dieses, mit Wasser und Salzsäure gekocht, löst sich mit tief rothbrauner Farbe; beim Abkühlen scheiden sich prächtig rothe Krystalle ab, welche an Farbenintensität Zinnober übertreffen. Dieselben besitzen eine dem salzsauren Dichinolin, $C^{18}H^{14}N^2\,HCl$, und Dilepidin, $C^{20}H^{18}N^2\,HCl$ entsprechende Zusammensetzung. Salpetersaures Dilepidin bildet ebenfalls rothe Krystalle.

---

1) Berl. Ber. **12**, 449.
2) Berl. Ber. **12**, 453.
3) Berl. Ber. **12**, 983.
4) Ch. News **37**, 85.

NAPHTALIN.

»Ueber die *Constitution des Naphtalins* und seiner Abkömmlinge« haben F. Reverdin und E. Nölting [1]) eine Abhandlung veröffentlicht. Dieselbe enthält eine sehr sorgfältige Zusammenstellung aller für die Entscheidung der im Titel angezeigten Frage wichtigen Beobachtungen und eine Discussion der hieraus gezogenen Schlüsse, ferner einen sehr practischen Vorschlag zur Nomenclatur der Naphtalinderivate und mehrere Tabellen mit den Namen Constitutionsformeln (so weit sicher bekannt), Angaben einiger wichtiger Eigenschaften und Beschreibungen der Darstellungsmethoden sämmtlicher Naphtalinderivate. Bei allen Angaben ist auf die betreffende Originalabhandlung verwiesen.

Watson Smith [2]) erwähnt in einer vorläufigen Mittheilung einige bei Einwirkung von *Antimontrichlorid auf Naphtalin* entstehende Verbindungen: $Sb(C^{10}H^{7})^{3}$, $SbO(C^{10}H^{7})$ und eine additionelle Verbindung von $SbCl^{3}$ und $C^{10}H^{8}$. Letztere scheint sich schon beim Zusammenschmelzen beider Substanzen zu bilden. Dieselbe siedet zwischen 212 und 230°; bildet klinorhombische Tafeln, die beim Stehen undurchsichtig werden und Perlmutterglanz annehmen; sie ist an der Luft zerfliesslich und wird durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt. Benzol scheint unter Bildung einer Benzolantimonchloridverbindung auf die Verbindung einzuwirken. Die zwischen 230 und 270° siedenden Antheile der Reactionsmasse aus Naphtalin und Antimontrichlorid besassen eine röthliche Farbe, die beim Erkalten fast vollständig verschwand, indem das Destillat zu schönen, dicken, prismatischen Nadeln erstarrte. Sie sind weniger zerfliesslich als der zuletzt beschriebene Körper und werden auch durch Alkohol und Wasser weniger leicht zersetzt. Sie scheinen sich in Petroleumäther unverändert zu lösen und scheiden sich daraus in langen, lancettförmigen Nadeln ab.

Durch Einwirkung von *Antimontrichlorid auf Benzol* und von *Zinntetrachlorid auf Naphtalin und Benzol* entstehen ebenfalls krystallinische Verbindungen, die jedoch noch nicht untersucht sind. B. Aronheim [3]) knüpft hieran eine Bemerkung über die Priorität betreffs der Untersuchung der Einwirkung von Metallchloriden auf Kohlenwasserstoffe.

1) Genf, H. Georg's Universitäts-Buchhandlung 1880.

2) Berl. Ber. **12**, 720; Ch. Soc. J. Juni 1879, 309.

3) Berl. Ber. **12**, 1160.

In einem Referate erwähnt C. W. Blomstrand folgende *Naphtalinderivate:* $C^{10}H^7Cl \cdot Cl^4$ (Schmp. 131°) und $C^{10}H^6Cl^2$ (Schmp. 67°) aus α-$C^{10}H^7Cl$ und Chlor; $C^{10}H^5Cl^3$ (Schmp. 140°) aus Tetrachlorid (Schmp. 81°); $C^{10}H^6Cl^2 \cdot Cl^8(C^2H^3O^2)$ (Schmp. 195°) aus α-$C^{10}H^7Cl$ in Eisessig und Chlor; $C^{10}H^3Cl^2(NO^2)^3$ (Schmp. 178°) aus α-$C^{10}H^6Cl^2$; $C^{10}H^5Cl^2(NO^2)$ (Schmp. 92°) und $C^{10}H^4Cl^2(NO^2)^2$ (Schmp. 158°) aus β-$C^{10}H^6Cl^2$ (O. Widmann [1])).

η-$C^{10}H^6Cl^2$ (Schmp. 48°) wurde von P. T. Cleve [2]) in ein Mononitro- und Monoamidoderivat verwandelt, ferner durch starkes Erhitzen mit PCl^5 in ein ε-*Trichlornaphtalin,* Schmp. 65°. Ferner erwähnt P. T. Cl. eine bei Nitrirung von Naphtalin-β-sulfosäure stehende *Nitronaphtalinsulfosäure* [3]), deren Chlorid bei 169°, Amid bei 216° und Aethylester bei 108° schmilzt.

Das Hauptproduct der *Oxydation des Bromnaphtalins* ist nach Beilstein und Kurbatow [4]) Phtalsäure; in kleiner Menge entstehen, als secundäre Producte, ein bromhaltiges Harz und eine bromhaltige Säure (Bromphtalsäure).

Bromnaphtalin gibt nach Bourcart und Labhardt [5]) beim Nitriren u. A. *Dinitrobromnaphtalin,* Schmp. 169,5°, und *Trinitrobromnaphtalin* (?), Schmp. 184,5°. Letzteres scheint bei Einwirkung von Alkalilauge glatt in *Naphtopikrinsäure,* Schmp. 189,5°, überzugehen.

Aus Dibromacetnaphtalid [6]) hat Raphael Meldola [7]) nach bekannten Methoden *Dibromnaphtylamin,* Nadeln, Schmp. 118 bis 119°, dargestellt und hieraus durch Elimination von NH^2 ein bei 64° schmelzendes *Dibromnaphtalin,* welches als $C^6H^4{=}C^4H^2\overset{\alpha}{Br}\overset{\beta}{Br}$ mit der m-Stellung der beiden Bromatome zu einander betrachtet wird. Die *Bromnaphtalinsulfosäure,* aus α-Bromnaphtalin und rauchender Schwefelsäure, wird als $C^6H^4{=}C^4H^2\overset{\alpha}{Br}\overset{\alpha}{SO^3H}$ betrachtet.

Durch Einwirkung von Chlor auf α- und β-Naphtalinsulfochlorid, in $CHCl^3$ oder CS^2 gelöst, erhielt O. Widmann [8]), je nach der Menge des angewandten Chlors, Tetrachloride dieser Sulfochloride oder Dichlorsulfochloride, welch' letztere nicht direct rein erhalten, sondern zuerst in die entsprechenden Dichlornaphtalinsulfo-

1) Berl. Ber. **12,** 1714.
2) Berl. Ber. **12,** 1714.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 459.
4) Bull. soc. chim. **32,** 618.
5) Berl. Ber. **12,** 679; Arch. sc. ph. nat. [3] **1,** 265.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 455.
7) Berl. Ber. **12,** 1961.
8) Berl. Ber. **12,** 959; 963; 2228; 2231.

säuren verwandelt und aus deren K-salzen durch PCl^5 wieder regenerirt wurden. Die Tetrachloride lieferten beim Kochen mit alkoholischem Kali die Kalisalze derselben Dichlorsulfosäuren, welche auch aus deren rohen Dichlorsulfochloriden dargestellt worden waren. *Tetrachlorid des Naphtalin-α-sulfochlorids,* ölförmig; Tetrachlorid der β-Verbindung, glänzende, harte Würfel, Schmp. 131°. *Dichlornaphtalin-α-sulfochlorid*, $C^{10}H^5Cl^2_SO^2Cl$, Schuppen oder Nadeln, Schmp. 145°; entsprechende β-Verb., kugelförmig gruppirte Nädelchen, Schmp. 133°. Dichlor-α-sulfochlorid gibt mit PCl^5 erhitzt γ-*Trichlornaphtalin*, Schmp. 103°, die entsprechende β-Verb. ein neues ζ-*Trichlornaphtalin*, Nadeln, Schmp. 56°, welche beide bei Oxydation Nitrodichlorphtalsäure ergeben. Die beiden *Dichlornaphtalinsulfosäuren* sind genauer untersucht worden. Die α-Säure, $C^{10}H^5Cl^2SO^3H$, bildet glänzende, platte Nadeln. Verf. beschreibt: K-salz + $2H^2O$, Na-salz + H^2O, Ag-salz + $2H^2O$, Ba-salz, Ca-salz + $4H^2O$, Pb-salz, Zn-salz + $7H^2O$, Amid, $C^{10}H^5Cl^2SO^2NH^2$, Schmp. gegen 250°. Die β-Säure ist nicht krystallisirt; K-salz + $5H^2O$, + $2^1/_2H^2O$, + $1^1/_2H^2O$, NH^4-salz, Ag-salz + H^2O, Ba-salz + $4H^2O$, Ca-salz + $2H^2O$, Pb-salz + $4H^2O$, Mn-salz + $7H^2O$, Zn-salz + $12H^2O$, Cu-salz, Amid, Schmp. gegen 245°.

Unter dem Namen »*Carminaphte*« oder *Carminaphton* hatte Laurent einen Körper beschrieben, den er durch Oxydation von Naphtalinsulfosäure mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erhalten hatte. Antony Guyard [1]) gibt nun folgende Vorschrift zur Darstellung dieses Körpers: 128 Gr. Naphtalin werden in der zur Lösung erforderlichen Menge Eisessig gelöst und zu dieser Lösung unter schwachem Erwärmen eine Lösung von 600 Gr. Chromsäure in Eisessig portionenweise zugesetzt. Nachdem Alles eingetragen ist, wird die Reaction durch Kochen der Flüssigkeit unterstützt. Aus der zuerst mit einem kaustischen oder kohlensauren Alkali gesättigten, dann angesäuerten Flüssigkeit scheidet sich das *Carminaphton* in rothen oder braunen Flocken ab. Das gefällte Chromoxyd hält viel Substanz zurück, welche man durch Auflösen des Niederschlags in Salzsäure gewinnen kann. Nach Guyard existiren zwei Modificationen des Carminaphtons, eine rothbraune, in Alkalien löslichere, und eine lebhaft rothe, weniger lösliche. Wird zur Oxydation eine grössere Menge Chromsäure als angegeben verwendet, so wird das Carminaphton zerstört. Der Farbstoff färbt Wolle und Seide ohne Beize rothbraun und mit Metallbeizen prä-

1) Bull. soc. chim. 31, 64; Berl. Ber. 12, 382.

parirte Baumwolle mehr oder weniger dunkel chamois. Der Farbstoff ist weniger durch die Schönheit der Nuancen, als durch seine grosse Beständigkeit ausgezeichnet.

α-Naphtyldimethylamidophenylsulfon, $C^{10}H^{7}_SO^{2}_C^{6}H^{4}_N(CH^{3})^{2}$, entsteht nach W. Michler und Fr. Salathé [1]) neben Tetramethyldiamidodiphenylmethan beim Erwärmen von αNaphtalinsulfochlorid mit Dimethylanilin. Bildet schöne Krystalle; Schmp. 91°; in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; wird von conc. Salzsäure bei 180° gespalten in Schwefelsäure, Anilin, Naphtalin und Chlormethyl. Zink und verd. Schwefelsäure reduciren es unter Bildung von *α-Naphtalinsulfhydrat*, Sdp. 284—285°, und Dimethylanilin. Rauchende Salpetersäure zersetzt es zu *Pentanitrodimethylanilin* (siehe pag. 292) und *β-Nitronaphtalinsulfosäure* (Chlorid Schmp. 123°; Amid Schmp. 176°). — *β-Naphtyldimethylamidophenylsulfon* entsteht ganz analog der α-Verbind. unter Anwendung von β-Naphtalinsulfochlorid. Diese Verbindung spaltet sich mit HCl analog der vorigen, liefert mit Zink und Schwefelsäure Dimethylanilin und *β-Naphtalinsulfhydrat* (Schmp. 75°), mit rauchender Salpetersäure Pentanitrodimethylanilin und β-Nitronaphtalinsulfosäure.

Nach Z. Roussin und A. F. Poirrier [2]) wird das durch Einwirkung von Alkalien auf nitrirtes Acetanilid erhaltene *Nitranilin* (also im Wesentlichen p-Nitranilin) in das Diazoderivat überführt. Durch Vermischen einer wässrigen Lösung dieser Diazoverbindung mit gleichen Aequivalenten *Naphtionsäure*, welche in überschüssiger Natronlauge gelöst ist, erhält man das *Naphtionroth*, welches durch Fällen mit Kochsalz in das Natriumsalz übergeführt wird. Lässt man in der Kälte eine Lösung des Nitrodiazobenzols mit äquivalenten Mengen von α- und β-Naphtol, welche in Natronlauge gelöst sind, stehen, so bildet sich ein in Wasser unlöslicher oranger Farbstoff. Derselbe wird auch erhalten, wenn man die Lösung des Diazoderivats kalt mit einer Lösung der durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure bei 170° auf Naphtol erhaltenen Sulfoverbindung mischt. Gelbe Farbstoffe werden erhalten, wenn man die wässrige Lösung des genannten Diazoderivats mit äquivalenten Mengen *Phenol* in alkalischer Lösung mischt; als Natronsalz krystallisirt der Farbstoff sehr leicht. Ein löslicheres Product entsteht, wenn man statt Phenol *Phenolsulfosäure* anwendet. Ersetzt man es durch *Resorcin*, so erhält man einen Farbstoff von grösserem

1) Berl. Ber. **12**, 1789.

2) Dingl. pol. J. **234**, 423.

Färbevermögen. Einen gelben Farbstoff erhält man auch durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen des Diazoderivats mit *Diphenylamin* und Wasser; derselbe wird ausgewaschen und in Natronsalz übergeführt. Verwendet man statt der Diazoverbindung des Nitranilins die Diazoverbindung des *Nitronaphtylamins* oder *Nitrotoluidins* und *Nitroxylidins*, so erhält man in obiger Weise ganz analoge Farbstoffe.

α-**Naphtol***methyläther*, $C^{10}H^7_O_CH^3$, ist flüssig, erstarrt nicht bei —10° und siedet bei 265—266°. β-*Naphtolmethyläther* schmilzt bei 70° und siedet bei 274°. *Monobrom-α-naphtoläthyläther*, $C^{10}H^6Br_O_C^2H^5$, aus α-Naphtoläthyläther und Brom in Chloroform, bildet lange und dicke Prismen, Schmp. 48°. (C. Marchetti [1])).

Wird β-*Naphtol* (1 Mol.) in Eisessig gelöst bei 110° nach und nach mit *Nitrosodimethylanilinchlorhydrat* (1 Mol.) versetzt, so entsteht eine tiefblaue Masse, welche nach Beendigung der Reaction mit Wasser gewaschen, in heissem Alkohol gelöst und mit Salzsäure versetzt wird; es scheiden sich dann prachtvolle, lange, bronzefarbene Nadeln, die Kupferglanz zeigen, aus; sie sind das salzsaure Salz einer neuen Base und lösen sich in Wasser und Alkohol mit prächtiger, blauvioletter Farbe. Aus α-Naphtol und aus Resorcin entstehen analoge Körper. (Raphael Meldola [2])).

Bromderivate des β-*Naphtols* beschreibt A. J. Smith [3]). β-Naphtol in Essigsäure gelöst und mit der nöthigen Menge Brom behandelt, liefert bei 84° schmelzende, in Alkohol, Aether, Petroleumäther und Benzol lösliche Krystalle von β-Monobromnaphtol. Tetrabromnaphtol resultirt beim Sättigen der essigsauren Lösung des Naphtols mit Brom, schmilzt bei 156° und ist weniger löslich in Essigsäure als das Monoderivat.

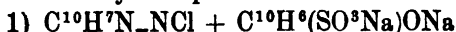
»*Fast-red*« oder *Roccelin* ist nach H. Morton und E. Geyer [4]) das Natriumsalz des *Oxyazonnaphtalins* (Abkömmling des β-Naphtols und des β-Naphtylamins).

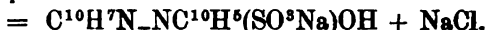
Ein Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Mannheim enthält die Beschreibung der Darstellung rother und brauner **Naphtalinfarbstoffe** [5]). *Erste Methode.* Naphtylamin wird in bekannter Weise durch salpetrige Säure in seine Diazoverbindung übergeführt und gleiche Moleküle des erhaltenen Diazokörpers und

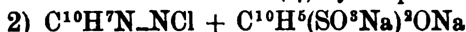
---

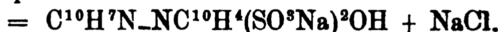
1) Gaz. ch. it **9**, 544.
2) Berl. Ber. **12**, 2065.
3) Ch. Soc. J. Dec. 1879, 789; Berl. Ber. **12**, 680.
4) Arch Pharm. [3] **15**, 540; aus Journ. of the amer. chem. soc. **1**, Nr. 5, 180.
5) Berl. Ber. **12**, 1364; Dingl. pol. J. **234**, 322; D. P. Nr. 5411 vom 12. März 1878.

eines der beiden isomeren Naphthole werden der gegenseitigen Einwirkung unterworfen. Zweckmässig verfährt man in der Weise, dass man die aus salzsaurem Naphtylamin und Natriumnitrit bereitete Auflösung des Diazonaphtalinchlorids in eine kalte und verdünnte alkalische Auflösung des Naphtols nach und nach einträgt, bis die Fällung nicht mehr zunimmt. $C^{10}H^7N_NCl + C^{10}H^7OK =$
Diazonaphtalinchlorid (αβ)Naphtolkalium
$C^{10}H^7N_NC^{10}H^6(OH) + KCl$. Nach dem Waschen und Trocknen
(αβ)Oxyazonaphtalin Chlorkalium.
wird der Niederschlag durch Erwärmen mit zwei Theilen rauchender Schwefelsäure von 80 pCt. Anhydridgehalt auf dem Wasserbade in seine Sulfosäure übergeführt. Man wandelt die Sulfosäure in ihr Natriumsalz um. — *Zweite Methode.* Die Auflösung des Diazonaphtalinchlorids wird in eine kalte und stark alkalische Auflösung der Naphtolmono- oder -disulfosäuren eingetragen, bis keine fernere Farbstoffbildung erkennbar ist. Die alkalische Mischung wird schliesslich angesäuert und der Niederschlag in das Natronsalz der Oxyazonaphtalinsulfosäuren übergeführt.

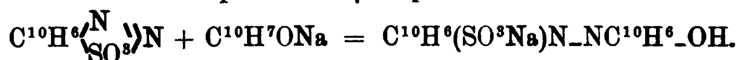

1) $C^{10}H^7N_NCl + C^{10}H^6(SO^3Na)ONa$
Diazonaphtalinchlorid αβNaphtolmonosulfos. Natrium


$= C^{10}H^7N_NC^{10}H^5(SO^3Na)OH + NaCl.$
(αβ)Oxyazonaphtalinmonosulfos. Natrium.


2) $C^{10}H^7N_NCl + C^{10}H^5(SO^3Na)^2ONa$
Diazonaphtalinchlorid αβNaphtoldisulfos. Natrium


$= C^{10}H^7N_NC^{10}H^4(SO^3Na)^2OH + NaCl.$
(αβ)Oxyazonaphtalindisulfos. Natrium.

Dritte Methode. Die Sulfosäuren des Naphtylamins werden in ihre entsprechenden Diazoverbindungen übergeführt und zu gleichen Molekülen mit α-Naphtol oder β-Naphtol combinirt.

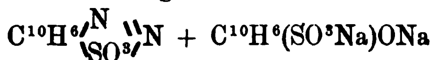

$$C^{10}H^6\left\langle{N \atop SO^3}\right\rangle N + C^{10}H^7ONa = C^{10}H^6(SO^3Na)N_NC^{10}H^6_OH.$$
Diazosulfoxylnaphtalin αβOxyazonaphtalinsulfosaures Natrium.

Die entstehenden Oxyazonaphtalinsulfosäuren zeigen ähnliche Löslichkeitsunterschiede, wie die verschiedenen Naphtylaminsulfosäuren (die Naphtionsäure Piria's ist sehr schwer löslich). Die besten Resultate hinsichtlich der Qualität des erzeugten Farbstoffes sind mit β-Naphtol und der Naphtionsäure oder den schwer löslichen Naphtylaminsulfosäuren erzielt worden. Als Beispiel wird angeführt:

1 Gewichtstheil Nitronaphtalin wird in ein Gemisch von
2 » concentrirter Schwefelsäure und
1 » rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt

eingetragen, die entstandene Lösung bis zur völligen Umwandlung des Nitronaphtalins auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit 10 Thln.

Wasser verdünnte Lösung der Nitronaphtalinsulfosäuren wird in bekannter Weise durch Eisen reducirt und die Mischung der entstandenen Naphtylaminsulfosäuren in deren Kalksalze übergeführt. Die schwer lösliche Modification der Naphtylaminsulfosäuren wird durch Salzsäurezusatz und Filtration von den leicht löslichen Sulfosäuren getrennt. Die schwer lösliche Sulfosäure wird durch Natriumnitrit in die gleichfalls schwer lösliche Diazoverbindung übergeführt und letztere in kleinen Antheilen in eine kalte und bis zum Schluss der Operation alkalisch zu erhaltende β-Naphtollösung eingetragen, bis sich keine fernere Zunahme des Farbstoffniederschlages zeigt. Das dunkelrothe Natronsalz der β-Oxyazonaphtalinsulfosäure wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. In derselben Weise verfährt man bei der Verwendung der aus Naphtylamin dargestellten Naphtylaminsulfosäuren. — *Vierte Methode.* Die Naphtylaminsulfosäuren werden diazotirt und mit gleichen Molekülen der α- oder β-Naphtolsulfosäure in alkalischer Lösung combinirt. Auf diesem Wege entstehen die Disulfosäuren der Oxyazonaphtaline.



$C^{10}H^{6}\langle{}^{N}_{SO^3}\rangle N + C^{10}H^{6}(SO^3Na)ONa$

Diazosulfoxylnaphtalin αβNaphtolmonosulfos. Natrium



$= C^{10}H^{6}(SO^3Na)N_NC^{10}H^{5}(SO^3Na)OH.$

α β Oxyazonaphtalindisulfosaures Natrium.

Fünfte Methode. Wird in den vorstehenden Darstellungsmethoden das Naphtol durch Dioxynaphtalin ersetzt, so entstehen die entsprechenden Sulfosäuren des Dioxyazonaphtalins: $C^{10}H^{7}N_NC^{10}H^{5}(OH)^{2}$, welche den wesentlichen Farbstoffcharakter der entsprechenden Naphtolfarbstoffe an sich tragen.

Meister, Lucius und Brüning [1]) liessen sich ein Verfahren zur Darstellung rother, brauner und gelber Farbstoffe durch Einwirkung der *Disulfosäuren des β-Naphtols* auf Diazoverbindungen patentiren. Zur Darstellung der beiden Disulfosäuren wird β-Naphtol mit der dreifachen Menge englischer Schwefelsäure 12 St. lang auf 100—110° erhitzt; sodann werden die Natriumsalze dargestellt und diese durch Extraction mit Alkohol von 80—90% von einander getrennt. Das in Alkohol unlösliche Salz gibt rothe Nuancen, während das in Alkohol lösliche Salz gelbe Nuancen liefert. Die Darstellung der Farbstoffe geschieht auf folgende Weise: Es werden z. B. 6,5 Kilo Xylidin in 12 Kilo Salzsäure von 20° B. und 100 Kilo Wasser gelöst und zu dieser Lösung unter Abkühlen 4,5 Kilo reines Kaliumnitrit hinzugesetzt. Die Lösung des auf diese Weise ent-

1) Berl. Ber. **12,** 144; Dingl. pol. J. **232,** 543; D. P. Nr. 3229 vom 24. April 1878.

standenen *Diazoxylolchlorids* wird nun in eine Lösung von 20 Kilo disulfosaurem Salz (in Alkohol unlöslich) in 200 Kilo Wasser und 10 Kilo 10procentiges Ammoniak gegossen, wobei sich der Farbstoff als hellrothe Paste abscheidet. Der Farbstoff wird durch Wiederauflösen und Fällen mit Salz rein erhalten und getrocknet als Natron- oder Kalisalz in den Handel gebracht. Er bildet ein hellrothes Pulver, färbt Seide und Wolle wie Cochenille und ist ebenso wasch- und lichtächt wie diese. Durch Ersetzung des Xylidins in obigem Verfahren durch andere Amine erhält man andere Farbstoffe. Auch die *Diazoverbindungen* des *Phenols,* der *Naphtole* und *deren Aether* liefern mit β-Naphtoldisulfosäuren Farbstoffe [1]).

α-Naphtochinon erhielten P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting [2]) bei Oxydation sowohl von *Dimethylnaphtylamin* [Sdp. 265—266°, gibt mit Eisenchlorid und Schwefelsäure keine Farbenreaction [3])], als auch von Naphtylamin mit Chromsäuremischung. Aus letzterem wurden einmal 40 % der theoretischen Ausbeute gewonnen. Als Nebenproduct entsteht stets Phtalsäure. Auch aus Naphtionsäure entsteht Naphtochinon. Das Naphtochinon gibt mit Dimethylanilin in Gegenwart von Schwefelsäure einen violetten, in Alkohol löslichen Farbstoff, mit Phenol und Resorcin Körper, deren alkalische Lösungen roth sind und fluoresciren.

Nitronaphtoësäuren erhielt A. G. Ekstrand [4]) durch Nitriren von α- und β-Naphtoësäure, welche beide je zwei isomere Mononitrosäuren lieferten. *Mononitro-α-naphtoësäure* (1), aus Alkohol farblose Prismen, Schmp. 195—196° (uncorr.); Ca-salz, Nadeln oder Prismen; Aethylester, dicke Krystalle, Schmp. ca. 63°. Mononitro-α-naphtoësäure (2), Nadeln, Schmp. 233°; Ca-salz, Prismen; Aethylester, Nadeln, Schmp. 92°. *Mononitro-β-naphtoësäure* (1), Nadeln, Schmp. 220°; Ca-salz, Nadeln; Aethylester, Nadeln, Schmp. 82°; Mononitro-β-naphtoësäure (2), Nadeln, Schmp. 280°; Ca-salz, Blätter; Aethylester, Nadeln, Schmp. 107°.

J. Crafts und E. Ador [5]) erhitzten 500 Gr. Naphtalin und 200 Gr. Phtalsäureanhydrid auf 100° und fügten allmählig 250 Gr. Aluminiumchlorid hinzu; es trat sofort Salzsäureentwicklung ein; nach 6 Stunden extrahirten sie mit kochendem Wasser, welches 50 Gr. Phtalsäure auflöste und eine schwarze Masse zurückliess,

1) Berl. Ber. **12**, 2108; D. P. Nr. 7217 vom 3. Dec. 1878.
2) Bull. soc. chim. **32**, 552; Berl. Ber. **12**, 2305.
3) Vergl. Landshoff, Jahresber. f. r. Ch. 1878, 454.
4) Berl. Ber. **12**, 1393.
5) Arch. sc. ph. nat. [3] **2**, 77; Amer. Ch. J. **1**, 267; Compt. rend. **88**, 1355; Berl. Ber. **12**, 2087.

aus welcher durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge und fractionirter Fällung nur 2 Gr. einer bei 173,5° schmelzenden, in weissen Krystallen anschiessenden Säure von der Zusammensetzung der (o)**Naphtoylbenzoësäure**, $C^{10}H^{7}_CO_C^{6}H^{4}_COOH$, erhalten wurde. Den nach dem Ausziehen mit Natronlauge bleibenden Rückstand krystallisirten Verff. aus Alkohol um und erhielten so gelbe Blättchen eines bei 300° siedenden Kohlenwasserstoffs, dessen Zusammensetzung der Formel $C^{8}H^{12}$ entspricht; seine mit Alkohol vermischte, benzolische Lösung zeigt grüne Fluorescenz.

Watson Smith hat im Anschluss an seine früheren Arbeiten über die **isomeren Dinaphtyle** gefunden, dass das früher von ihm beschriebene Isomer (Schmp. 147°) mit Lossen's α-α-Dinaphtyl (Schmp. 154°) identisch ist, und dass sein früher erhaltenes Product unvollkommen gereinigt war. Er fand als Dampfdichte der drei verschiedenen Dinaphtyle (berechnet 8,77) für β-β, Schmp. 187°, 8,73; für α-α, Schmp. 154°, 8,67; für α-β, Schmp. 76°, 8.78. W. Smith in der Hoffnung, statt seiner früher angewendeten Methode zur Darstellung dieser Verbindungen (Erhitzen eines Gemenges von Naphtalindampf mit Antimon- oder Zinnchlorid) ein ergiebigeres Verfahren auszuarbeiten, fand ferner, dass mittelst Naphtalin- und CCl^{4}-Dampfes eine weit grössere Ausbeute der β-β-Verbindung als nach den älteren Methoden resultirt. Mit Hülfe von Bromnaphtalin und Naphtalin entstanden sowohl α-α- wie β-β-Dinaphtyl in grösserer Menge [1]).

Bei durchgreifender Chlorirung von Isodinaphtyl (β-β ?) erhielt Watson Smith [2]) $C^{2}Cl^{6}$ und $C^{6}Cl^{6}$. Verf. knüpft hieran theoretische Betrachtungen, auf welche verwiesen sei.

Phenylnaphtalin, $C^{10}H^{7}_C^{6}H^{5}$ (β ?) erhielt Watson Smith [3]) neben Diphenyl und Dinaphtyl beim Erhitzen der Dämpfe von Brombenzol und Naphtalin zur starken Rothgluth. Der Körper schmilzt bei 101—102° (corr.), Dampfd. 7,10—7,14 (ber. 7,05).

Bei der Sublimation der Destillationsrückstände des Rohanthracens erhielten H. Brunk und Vischer einen neuen schön krystallisirenden Körper in gelblich grünen Blättern, den C. Gräbe und Knecht [4]) genauer untersuchten und als eine dem Carbazol analoge Verbindung erkannten. Auf Grund der Synthese dieses neuen Körpers aus β-*Phenylnaphtylamin* (Sdp. 395—395,5° mit

1) Ch. Soc. J. Mai 1879, 224; Berl. Ber. **12**, 356; 674.
2) Berl. Ber. **12**, 2131.
3) Berl. Ber. **12**, 1396; 2049.
4) Berl. Ber. **12**, 341; 2242; ausführl. Ann. Ch. **202**, 1.

Crafts' Thermometer), welches beim Durchleiten seines Dampfes durch glühende Röhren den neuen Körper liefert, geben G. und K. dem neuen Körper die Formel $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\ |\\ C^{6}H^{4}\end{matrix}\right\rangle NH$ und nennen ihn **Phenylnaphtylcarbazol** (*α-Phenylnaphtylamin* gab unter gleichen Bedingungen einen bei 165° schmelzenden, noch nicht genauer untersuchten Körper). Das Phenylnaphtylcarbazol sublimirt leicht in Blättern; Schmp. 330°; Sdp. über 436° (Sdp. des Chrysens). Löslichkeit siehe pag. 282. Die Lösungen haben eine intensiv blaue Fluorescenz. Kalte, chemisch reine Schwefelsäure löst das Phenylnaphtylcarbazol mit gelber Farbe; die geringsten Mengen salpetriger Säure oder von Salpetersäure genügen, um die Lösung dunkel bränlichgrün zu färben. Mit *Säuren* verbindet sich das neue Carbazol nicht, besitzt also keine basischen Eigenschaften. Mit Pikrinsäure bildet es eine unbeständige Verbindung. Bei Gegenwart von Pikrinsäure löst es sich reichlich mit rothbrauner Farbe in Alkohol. Beim Erkalten oder Verdunsten der Lösung erhält man das Phenylnaphtylcarbazol aber wieder unverbunden. Gegen *Kalihydrat* zeigt das Phenylnaphtylcarbazol das charakteristische Verhalten des Carbazols. Wässriges oder alkoholisches Kalihydrat haben keine Einwirkung. Mit Aetzkali zusammengeschmolzen bildet es eine nicht flüchtige Verbindung, welche durch Wasser wieder zerlegt wird. Beim Zusammenschmelzen mit Aetzkali wird eine gelbfärbende Beimengung zerstört. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das neue Carbazol bei 100° in eine *Sulfosäure* verwandelt. Bei diesem Erwärmen geht die gelbe Farbe der Lösung in eine intensiv bräunliche über und bei hinreichend langem Erhitzen wird durch Wasser kein Phenylnaphtylcarbazol mehr gefällt. Concentrirte Salpetersäure bildet *Nitroderivate*, welche wie die des Carbazols sich mit Kalihydrat verbinden. *Chlorgas* wird von Phenylnaphtylcarbazol energisch absorbirt. Es entweichen Ströme von Salzsäuregas und es bildet sich eine dunkelbraune, harzige Masse. Leitet man Chlor in Eisessig, in dem das Phenylnaphytylcarbazol suspendirt ist, so bilden sich Substitutionsproducte, welche sich leichter reinigen lassen und deren Untersuchung später abgeschlossen werden soll. — *Acetylirtes Phenylnaphtylcarbazol*, $\left.\begin{matrix}C^{6}H^{4}\\ |\\ C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle N(CH^{3}CO)$. Phenylnaphtylcarbazol wurde mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Aus heisser alkoholischer Lösung schieden sich beim Erkalten flache, farblose Prismen aus, welche bei 121° schmelzen. Sie sind leicht in heissem Alkohol,

weniger in kaltem löslich; sie lösen sich leicht in Aether und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig und nicht in Wasser. Die Lösungen besitzen eine blaue Fluorescenz. Schwefelsäure löst sie mit hellgrünlicher Farbe. — *Nitrosoverbindung,* $C^{16}H^{10}N(NO)$. 2 Gr. Phenylnaphtylcarbazol wurden mit 60 Gr. Aether und 60 Gr. Essigsäure (50 pCt.) übergossen und nach und nach 6—8 Gr. Kaliumnitrit eingetragen, das Gemenge in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler an einem mässig warmen Ort sich selbst überlassen. Nach 4 Tagen hatte sich alles Carbazol gelöst. Es wurden noch 20 Gr. Eisessig und 2 Gr. Kaliumnitrit zugegeben und die Flüssigkeiten einen Tag sich selbst überlassen, darauf die überstehende ätherische Lösung abgehoben und verdampft. Es schieden sich lange, röthlich gefärbte prismatische Krystalle aus, die nochmals aus Aether krystallisirt wurden. Die Nitrosoverbindung des Phenylnaphtylcarbazols schmilzt bei 240°, löst sich leicht in Aether und Benzol, ziemlich in heissem Alkohol und nicht in Wasser. Wie das Nitrosocarbazol liefert sie eine Reihe charakteristischer Farbenreactionen. Versetzt man die alkoholische Lösung derselben mit Aetzkali, so tritt eine rothviolette Färbung auf, die beim Erwärmen dunkler wird. Natriumamalgam bringt in der alkoholischen Lösung erst eine gelbe Färbung hervor und dann tritt Ausscheidung des Phenylnaphtylcarbazols ein. In Schwefelsäure löst sich die Nitrosoverbindung mit prachtvoll rothvioletter Farbe, welche beim Erwärmen in eine dunkelbraune übergeht. Mit Salzsäure zeigt dagegen die alkoholische Lösung der neuen Nitrosoverbindung auch beim Erwärmen keine Färbung, wie es beim Nitrosocarbazol der Fall ist. — *Phenylnaphtylcarbazolin,* $C^{16}H^{15}N$. 4 Gr. Phenylnaphtylcarbazol wurden mit $^3/_4$ Gr. amorphem Phosphor und 6—7 Gr. Jodwasserstoffsäure (127° Sdp.) 5—6 Stunden auf 200—220° in einer Röhre erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich starker Druck von gebildetem Phosphorwasserstoff. Die Röhre enthielt neben der sauren Flüssigkeit eine harzige Masse. Dieselbe wurde kalt in einem Mörser zerrieben und wiederholt mit lauwarmem Wasser ausgezogen. Bei Anwendung von kochendem Wasser wird das Product pechartig und ist schwerer auszuziehen. Die wässerige Lösung wurde mit Ammoniak gefällt und die ausgeschiedene Base in Alkohol gelöst. Sie lässt sich ausserordentlich schwer krystallisiren. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösungen erhält man schliesslich einen dicken Syrup, aus dem sich erst nach mehrtägigem Stehen Nadeln ausscheiden. Die Base ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und wenig in Wasser. Sie löst sich leicht in Salzsäure, bildet aber ein Salz, das sich beim Kochen der Lösung

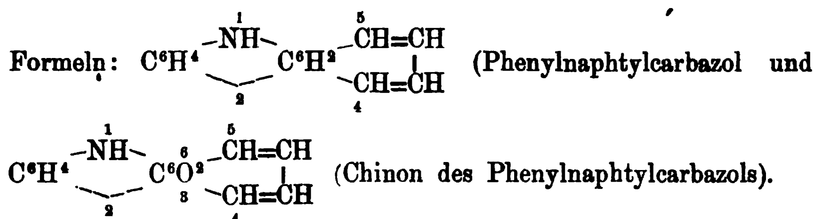
schon zersetzt und nicht rein erhalten werden konnte. Platinchlorid bringt einen orangegelben Niederschlag hervor, welcher gleichfalls unbeständig ist und beim Erwärmen sich roth und dann braun färbt. Eisenchlorid färbt die kalte Lösung gelblich und erzeugt nach und nach einen gelblich-weissen Niederschlag; beim Erwärmen nimmt die Fällung eine schmutzige Farbe an. Bei der Oxydation der Base mittelst einer Lösung von Kaliumpermanganat bildete sich Phtalsäure, welche aus der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether ausgezogen wurde.

Jodwasserstoffsaures Phenylnaphtylcarbazolin, $C^{16}H^{15}N$ HJ. Aus dem Röhreninhalt, der bei der Reduction des Phenylnaphtylcarbazols erhalten wurde, konnte direct das jodwasserstoffsaure Salz nicht dargestellt werden. Beim Eindampfen schieden sich immer, in Folge von Zersetzung, harzige Körper aus. Dagegen liess sich das Salz aus der krystallisirten Base erhalten. Dieselbe wurde in so viel verdünnter, vollkommen farbloser Jodwasserstoffsäure bei Siedehitze gelöst, dass sich eine möglichst concentrirte Lösung bildete. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten lange, farblose, nadelförmige Krystalle aus. Dieselben sind ziemlich leicht löslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, kaum in Aether.

Die *Oxydation* des neuen Carbazols liefert eine Reihe charakteristischer Producte. Durch Aufnahme von Sauerstoff bildet sich eine Verbindung, welche als das Chinon des Phenylnaphtylcarbazols: $C^{16}H^{9}(O^{2})N$ anzusehen ist. Gleichzeitig bildet sich ein zweiter chinonartiger, aber stickstofffreier Körper, dessen Analyse zur Formel $C^{16}H^{8}O^{3}$ führt. 1 Th. Phenylnaphtylcarbazol wurde in 8 bis 10 Th. concentrirte Schwefelsäure in der Kälte eingetragen und durch Zerreiben so vollständig wie möglich in derselben gelöst. Dann wurden etwa 125 Theile Wasser zugefügt. Das Phenylnaphtylcarbazol schied sich fein vertheilt und leicht angreifbar aus. Mit der so erhaltenen verdünnten Schwefelsäure wurde es in einer Schale auf 60—70° erwärmt und zu der Flüssigkeit 4—5 Theile Kaliumdichromat, welche in der nöthigen Menge heissem Wasser gelöst waren, zugegeben. Je nach der Menge der angewandten Substanzen kann man die Lösung des doppelt-chromsauren Kali's auf einmal eintragen, oder man muss sie portionenweise zufügen, um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden. Nachdem das Oxydationsmittel vollständig zugegeben ist, erwärmt man noch während einer Stunde bis zum Kochen. Das Carbazol verwandelt sich in eine gelbbraune Masse, welche durch Filtration von der durch Chromoxyd grün gefärbten Lösung getrennt wurde. Dieselbe be-

steht neben etwas unverändertem Carbazol wesentlich aus einem Gemenge der beiden Chinone und wird zur Trennung derselben mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron erwärmt. Das stickstoffhaltige Chinon bleibt ungelöst, das stickstofffreie löst sich auf. Aus dem so erhaltenen Rückstand wurde das erstere durch Sublimation gewonnen. Hierzu eignet sich zweckmässig ein ziemlich grosser Porcellantiegel, der direkt mit einer kleinen Flamme erhitzt wird. Aus dem Filtrat scheidet man das Chinon $C^{16}H^{8}O^{8}$ am besten durch Einleiten von Kohlensäure aus. Es wird dann direkt reiner erhalten, als wenn man es mit Salzsäure fällt. Letzteres scheint sich am reichlichsten zu bilden, wenn die Reaction sehr energisch verläuft und man direkt eine noch grössere Menge chromsaures Kali als oben angegeben einträgt. Aus den chromhaltigen Laugen konnten Verff. in den meisten Fällen mit Aether noch Phtalsäure ausziehen, welche mit Hülfe der charakteristischen Eigenschaften sicher erkannt wurde. — *Chinon des Phenylnaphtylcarbazols,* $C^{16}H^{9}(O^{2})N$. Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle des stickstoffhaltigen Chinons wurden aus Eisessig umkrystallisirt, wobei zuweilen geringe Mengen unveränderten Phenylnaphtylcarbazols ungelöst blieben. Das Chinon schmilzt bei 307° und sublimirt in röthlichen oder gelbrothen Nadeln, die in ihrem äusseren Ansehen Aehnlichkeit mit sublimirtem Alizarin haben. Durch Krystallisation erhält man es in gelbrothen spiessigen Nadeln. Es löst sich ziemlich leicht in heissem Eisessig, in Essigäther und Benzol, wenig in Alkohol und nicht in Schwefelkohlenstoff. Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Chinon mit prachtvoll roth-violetter Farbe. Wasser fällt es wieder aus dieser Lösung. In kohlensauren Alkalien löst es sich nicht, dagegen geht es beim Erwärmen mit verdünnten ätzenden Alkalien in Lösung und es entsteht eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus der Salzsäure das Chinon wieder fällt. Dasselbe zeigt dann in Folge der feinen Vertheilung eine gelbe Farbe. Die Fähigkeit des Carbazols, eine Kaliumverbindung zu bilden, tritt also nach Aufnahme von Sauerstoff stärker ausgeprägt hervor. Beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird das Chinon schon in kurzer Zeit vollständig oxydirt. Aus der Lösung wurde reichlich Phtalsäure erhalten. Die alkalischen Lösungen des Chinons werden beim Erwärmen mit Zinkstaub zuerst bräunlich, dann gelb. Der Sauerstoff der Luft bewirkt die umgekehrte Verwandlung der Farbe. Es zeigt also das Chinon die für die Chinone charakteristische Umwandlung bei Gegenwart von Zinkstaub und Alkali. Durch Glühen mit Zinkstaub wird der sauerstoffhaltige

Körper in Phenylnaphtylcarbazol zurückverwandelt. Aus diesem Gesammtverhalten ergibt sich daher die Auffassung als Chinon für das stickstoffhaltige Oxydationsproduct als die naturgemässe. — *Chinon eines Phenylennaphtylenoxyds*, $C^{16}H^{8}O^{2} \cdot O$. Das bei der Oxydation erhaltene, in kohlensauren Alkalien lösliche Product wurde mit Salzsäure oder besser mit Kohlensäure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, bildet es rothgelbe Prismen. Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch und konnte wegen Zersetzung nicht beobachtet werden, auch konnte es nicht gut sublimirt werden. Es löst sich ziemlich leicht in heissem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol. Sowohl in Alkalien wie in kohlensauren Alkalien löst es sich mit dunkelrother Farbe. Kohlensäure fällt unter Bildung von doppelt-kohlensauren Salzen das Chinon in Form röthlich-gelber Flocken wieder aus. Dass die so erhaltene Verbindung $C^{16}H^{8}O^{3}$ als ein Derivat eines Phenylennaphtylenoxyds aufzufassen ist, geht aus dem Verhalten gegen Zinkstaub hervor. Erhitzt man es mit demselben in einer Verbrennungsröhre, wie beim Verwandeln von Anthrachinon in Anthracen, so setzen sich in dem vorderen kalt gehaltenen Theil der Röhre gelb gefärbte Blättchen ab, deren Schmelzpunkt etwa bei 300° liegt. Aus Benzol krystallisirt lieferten dieselben bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C^{16}H^{10}O$ entsprechen. Das Atom Sauerstoff, welches beim Erhitzen mit Zinkstaub unangegriffen bleibt, muss einer ätherartigen Verbindung entsprechen, da nur diese unter den genannten Umständen der Reduction widerstehen. Die Auffassung als Phenylennaphtylenoxyd: $\left.\begin{array}{l}C^{6}H^{4}\\ |\\ C^{10}H^{6}\end{array}\right\rangle O$ dürfte wohl die einzig mögliche sein und ist die Verbindung dem Diphenylenoxyd $\left.\begin{array}{l}C^{6}H^{4}\\ |\\ C^{6}H^{4}\end{array}\right\rangle O$ an die Seite zu stellen. Verff. haben versucht, sie synthetisch durch gleichzeitiges Erhitzen von β-Naphtol und Phenol mit Bleioxyd darzustellen. Sie haben aber bisher nur das Auftreten sauerstoffreicherer Verbindungen hierbei beobachtet, die genauer untersucht werden sollen. Eine mit der obigen Verbindung isomere haben sie aber beim Erhitzen von α-Naphtol und Phenol mit Bleioxyd erhalten. Dieselbe unterscheidet sich von der vorhergehenden durch den viel niedrigeren Schmelzpunkt (150°). Verff. werden dieselbe später zusammen mit den aus dem β-Naphtol entstehenden Producten und der isomeren Verbindung aus Phenylnaphtylcarbazol beschreiben. Am Schlusse ihrer ausführlichen Abhandlung begründen Verff. die folgenden



PHENANTHREN.

G. A. Schmidt [1]) beschreibt ein Verfahren der *Reindarstellung von Phenanthren* durch fractionirte Destillation. Mit Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung bildet das Phenanthren drei Nitroproducte, welche durch Krystallisation aus Alkohol, Aether, Eisessig und Toluol gereinigt wurden. *α-Nitrophenanthren* schmilzt bei 73—75° (schon von Gräbe erhalten), β-Nitrophenanthren, Schmp. 126—127° und γ-Nitrophenanthren, Schmp. 170—171°. Durch Schwefelammonium wurden die Nitroverbindungen in α-, β- und γ-*Amidophenanthren* verwandelt, deren Chlorhydrate ebenso gut aus Wasser krystallisiren, wie die freien Basen aus Alkohol. Durch Oxydation der Nitroverbindungen erhält man α-, β- und γ-*Nitrophenanthrenchinon* (?) von den resp. Schmpp. 215—220°, 260—266° und 263°.

In einer ausführlichen Mittheilung diskutirt G. Schultz [2]) die *Constitution des Phenanthrens* [3]). Dieser Abhandlung ist zu entnehmen, dass die *Diamidodiphensäure* von Griess [4]) identisch ist mit der von Struve [5]) aus Dinitrophenanthrenchinon durch Dinitrodiphensäure (Schmp. 253°) erhaltenen und mit der von Hummel [6]) aus Diphensäure durch Nitriren etc. gewonnenen Säure (die Diamidosäure schmilzt noch nicht bei 270°. Hummel fand den Schmelzpunkt 250 bis 251°, ebenso Struve). Die Säure gibt mit Baryt oder Kalk destillirt das bei 157° schmelzende *Diamidofluoren* [7]), als Bariumsalz mit Baryt destillirt aber Benzidin. G. Sch. erklärt dieses Verhalten durch die Beobachtung, dass die Diamidodiphensäure von Griess bei 170° für sich eine Umwand-

1) Berl. Ber. **12,** 1153.
2) Ann. Ch. **196,** 1; vergl. auch. Berl. Ber. **12,** 235.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 460.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 416.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 430; vgl. Verz. der Berichtigung am Schluss dieses Bands.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 395.
7) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 343; 1877, 430; und pag. 428 dieses Bands.

lung erfährt, in Folge deren sie nachher nur die bei 157° schmelzende Base liefern kann. In der Abhandlung von G. Sch. sind ferner noch beschrieben: Ein Versuch der Einwirkung von Natrium auf *o-Chlorbenzoësäureäther;* Darstellung von Phenanthren, Auffindung von *Methylanthracen* (Schmp. 190°) im Steinkohlentheer; Einwirkung von PCl^5 auf Phenanthrenchinon; Darstellung von *Phenanthrencarbonsäure*, Schmp. 260°, aus Phenanthrensulfosäure (durch das Nitril) und *Phenanthrenchinoncarbonsäure* [1]), Schmp. über 315°, durch Oxydation der vorherigen Säure erhalten; Umwandlung von Diamidodiphensäure in Diphensäure durch *Dijoddiphensäure* (Schmp. 262° [2])).

Wird feingepulvertes **Phenanthrenchinon** mit in Aether gelöstem *Zinkäthyl* gemischt, so entsteht $C^{16}H^{14}O^2 \cdot C^2H^6O$, leicht aus Alkohol in grossen Tafeln krystallisirbar, Schmp. 77°, leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen. Mit Essigsäureanhydrid gekocht liefert es wohlgeformte Krystalle des entsprechenden *Acetylderivates,* Schmp. 103°. (F. R. Japp [3])).

In einer ausführlichen Abhandlung berichten R. Anschütz und G. Schultz [4]) über Phenanthrenchinon und seine Zersetzungen. Sie kommen zum Schluss, dass dieser Körper als ein »Doppelketon«, also als $\begin{matrix} C^6H^4\text{—}CO \\ | \quad\quad | \\ C^6H^4\text{—}CO \end{matrix}$, aufzufassen sei.

Th. Zincke [5]) berichtet über *Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Chinone.* Hof untersuchte das Verhalten des *Phenanthrenchinons* gegen Ammoniak. Er erwähnt eine Verbindung $C^{14}H^9NO$, Schmp. 158—159° [6]), welche beim Kochen mit Alkohol wieder in NH^3 und Phenanthrenchinon zerfällt. Acetanhydrid oder Benzoëanhydrid erzeugen aus dem Imid eine Substanz $C^{28}H^{16}N^2O$, Schmp. 247°. Bei 100—120° entsteht aus Phenanthrenchinon und alkohol. NH^3 eine Substanz $C^{28}H^{16}N^2$ (siehe auch in der oben citirt. Abh. von Anschütz und Schultz) und eine basische Verbindung, welche auch v. Sommaruga [7]) erhalten zu haben scheint. Methylamin bildet aus Phenanthrenchinon $C^{14}H^8N(CH^3)O$, krystallinisches Pulver, welches durch conc. Salzsäure in einen tiefblauen Körper verwandelt wird, und $C^{16}H^{14}N^2$ oder $C^{14}H^8(NCH^3)^2$, farblose Prismen, Schmp. 185—186°; basisch, bildet krystallisirendes $C^{14}H^8(NCH^3)^2$

1) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 486.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 395.
3) Ch. Soc. J. Aug. 1879, 526; Berl. Ber. **12,** 1306.
4) Ann. Ch. **196,** 32; vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 343; 1877, 486; 1878, 462.
5) Berl. Ber. **12,** 1641.
6) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 486.
7) Berl. Ber. **12,** 982.

HCl, Nitrat, Sulfat und Oxalat. — Naphtochinon gibt, wie Plimton [1]) fand, mit NH^3 eine braune, amorphe Substanz, mit Anilin eine Verbindung $C^{16}H^{11}NO^2$, glänzende, rothe Nadeln, Schmp. 190 bis 191°; Acetanhydrid lässt die Verbindung unverändert; conc. Salzsäure zersetzt sie unter Bildung von Anilinchlorhydrat; wässerige schweflige Säure bei 130—140° bildet Anilinsalz; eine alkohol. Lösung der Substanz gibt mit Zink und Salzsäure erhitzt Anilin und *Naphtohydrochinon.* Die der Anilinverbindung entsprechende *Toluidin-* und *Aethylamin*-Verbindungen bildeten rothe Nadeln von den resp. Schmpp. 200° und 225°. Auch eine krystallisirte Diphenylaminverbindung liess sich darstellen. Ueber das Verhalten des Benzochinons siehe pag. 325.

ANTHRACEN.

In sehr ausführlicher Weise und mit grosser Vollständigkeit sind die Untersuchungen über das Anthracen und seine sämmtlichen Derivate von G. Auerbach in der zweiten Auflage seines Buches »*Das Anthracen und seine Drivate*« (Braunschweig 1880) zusammengestellt und besprochen worden. G. A. gibt am Schluss derselben eine vollständige Aufzählung aller Abhandlungen und Publikationen über Anthracen und seine Derivate, welche bis 1880 erschienen sind.

Durch gelindes Erwärmen von *o-Brombenzylbromid* in Aether mit Natrium haben C. Loring Jackson und J. Fleming White [2]) neben einem bei 51° schmelzenden Körper und einer pechartigen Masse *Anthracen* erhalten. Verff. schliessen daraus auf die doppelte gegenseitige o-Stellung der zwei, die beiden Benzolkerne verbindenden CH-gruppen.

Vermittelst des *Polariscopes* lässt sich nach B. Nickels [3]) der Fortgang der *Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon* leicht und sicher beobachten und Nickels empfiehlt dieses Instrument in der Anthrachinon-Fabrikation zur Vermeidung von Verlusten durch unvollständige oder zuweitgehende Oxydation. Er nimmt von Zeit zu Zeit etwa 1 Gr. des Productes aus dem Oxydationsapparat, löst dasselbe nach Waschen und Trocknen in siedendem Benzol und untersucht die durch Verdunsten eines Tropfens dieser Lösung resultirenden Krystalle. Er findet, dass unverändertes Anthracen, Naphtalin, Carbazol, Acridin, Phenanthren, Pyren, Chrysen und Anthrachinon ganz verschiedene Polarisationserscheinungen zeigen.

1) Berl. Ber. **12**, 1645.
2) Berl. Ber. **12**, 1965.
3) Ch. News **40**, 270.

Darstellung von **Anthrachinon** durch Oxydation des Anthracens mittelst doppelt chromsauren Kaliums und Salzsäure und Regeneriren der Chromsäure durch Braunstein (E. Heinzemann [1])).

H. v. Pechmann [2]) hat *Bromphtalsäure* (nach Faust), Schmp. 138—140°, (Anhydrid, Schmp. 60—65°) dargestellt, daraus durch Einwirkung von Aluminiumchlorid und Benzol eine bei 219—221° schmelzende *o-Brombenzoylbenzoësäure* und aus dieser durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure *Bromanthrachinon*, welches dann durch schmelzendes Kali in *Erythrooxyanthrachinon* (Schmp. 190°) überführt wurde. Da dieses Erythrooxyanthrachinon einerseits auf die eben beschriebene Weise, andrerseits nach Liebermann [3]) aus Chinizarin entsteht, ferner bei Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure gibt, so ist der Beweis erbracht, *dass die beiden CO-gruppen im Anthrachinon in beiden Benzolkernen die o-Stellung zu einander einnehmen*, ferner dass im Bromanthrachinon sowohl wie in der Brombenzoylbenzoësäure und in der Bromphtalsäure das Bromatom zu einer CO-, resp. COOH-gruppe in der o-Stellung steht. Es verdient noch bemerkt zu werden, dass H. v. P. die Absorptionsspectren des gelben Oxyanthrachinons und des nach Baeyer und Caro, sowie nach seinem Verfahren dargestellten Erythrooxyanthrachinons mit einander verglich. Die der beiden letzteren fand er identisch. Bei der Darstellung der Bromphtalsäure beobachtet H. v. P. die Bildung zweier Isomeren, die mit einander gemengt weiter verarbeitet wurden, daher auch neben der oben erwähnten Brombenzoylbenzoësäure noch eine, noch nicht näher untersuchte, Isomere derselben erhalten wurde.

C. Liebermann [4]) hat Anthrachinonmonosulfosäure (Na-salz + H^2O; Ba-salz + H^2O; Ca-salz + $2H^2O$) als Na-salz mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,7) und Phosphor gekocht und so *anthracenhydrürmonosulfosaures Natrium*, $C^{14}H^{11}SO^3Na + \frac{1}{2}H^2O$, erhalten. Beim Verschmelzen dieses Salzes mit KOH bildeten sich Anthracen und Anthracenbihydrür; als man die Säure mit conc. Schwefelsäure erhitzte, entstand Anthracendisulfosäure. Später zeigen C. Liebermann und O. Hörmann [5]), dass wenn man anthrachinonmonosulfosaures Natrium nicht so lange mit HJ und P kocht, **anthracenmonosulfosaures** Natrium entsteht. Na-salz, $C^{14}H^9SO^3Na + 4H^2O$, glitzernde Schuppen; Ba-salz, wasserfrei; Pb-salz + $2H^2O$,

---

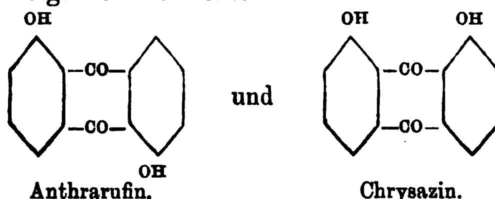
1) Dingl. pol J. **233**, 165.
2) Berl. Ber. **12**, 2124.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 490; 1877, 463.
4) Berl. Ber. **12**, 189.
5) Berl. Ber. **12**, 589.

Blätter. Gibt beim Schmelzen mit KOH **Anthrol**, $C^{14}H^9OH$, aus Aceton krystallisirt, farblose Blätter; die Verbindung ist in Alkohol schwerer löslich als die früher beschriebenen Dioxyanthracene, löst sich in NH^3 nicht, in Kali oder Barytwasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nur etwas dunkler gelb; dagegen reducirt sie Silberlösung. Conc. Schwefelsäure gibt eine gelbe Lösung, die beim Erhitzen blau wird. Wenig Salpetersäure färbt eine Lösung von Oxyanthracen in Eisessig vorübergehend grün. In der Kalischmelze nimmt es ebensowenig Sauerstoff auf wie die Dioxyanthracene. *Acetanthrol,* $C^{14}H^9O(C^2H^3O)$, mikroskopische Blättchen, Schmp. 198°. *Anthroläthyläther*, $C^{14}H^9O(C^2H^5)$, aus Anthrol, Natronlauge und Jodäthyl beim Kochen; farblose Nadeln, Schmp. 139—140°. Das Acetanthrol gibt bei Oxydation mit CrO^3 *Acetoxyanthrachinon*, Schmp. 159°, woraus durch Kochen mit Kali *Oxyanthrachinon* gebildet wird. Diese Angaben stehen nicht im Einklang mit denen Lincke's [1]).

Die zum Chrysazin führende **Anthracendisulfosäure** [2]), jetzt α-Säure genannt, ist von C. Liebermann [3]) nunmehr ausführlicher beschrieben worden. C. L. beschreibt deren Na-salz, $C^{14}H^8(SO^3Na)^2 + 4H^2O$ (Krystallmessung durch Hirschwald siehe Abh.); K-salz $+ H^2O$; Calciumsalz $+ 5H^2O$; Ba-salz $+ 4H^2O$; ferner von der zum Anthrarufin führenden β-Säure das Na-salz $+ 3H^2O$ und Ca-salz $+ 3H^2O$. Beim Schmelzen mit KOH gibt die α-Säure **Chrysazol**, $C^{14}H^8(OH)^2$, gelbe Nädelchen, zersetzt sich bei ca. 220°. Hieraus wurden successive dargestellt: *Diacetylchrysazol,* $C^{14}H^8(OC^2H^3O)^2$, silberglänzende Blättchen oder Nadeln, Schmp. 184°; *Diacetylchrysazin* und *Chrysazin* (Schmp. 191—192°). Um dieses aus Anthracen dargestellte Chrysazin mit dem aus Chrysamminsäure erhaltenen zu vergleichen, wurde letztere aus ersterem dargestellt. C. L. beschreibt das K- und Mg-salz der *künstlichen Chrysamminsäure,* welche vollkommen mit der aus Aloë dargestellten identisch waren. Analog wurde nun aus Anthrarufin ein *Tetranitro*-**anthrarufin**, $C^{14}H^4(NO^2)^4O^4$, dargestellt. Dieses bildet gelbe Blättchen, der Chrysamminsäure sehr ähnlich. K-salz, $C^{14}H^2(NO^2)^4O^4K^2 + H^2O$, braune, metallglänzende, schwerlösliche Säulen; Mg-salz $+ 6H^2O$, grüne Nadeln; Na-salz $+ 4H^2O$, dunkelgrüne, kantharidenglänzende Nadeln. In einer zweiten Mittheilung zeigen C. Liebermann und

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 354 u. 355.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 463.
3) Berl. Ber. 12, 182.

J. Dehnst [1]), dass sich Anthrarufin und Chrysazin auch direct darstellen lassen, indem man zuerst die Anthracendisulfosäure durch Kochen mit Salpetersäure in Anthrachinondisulfosäure umwandelt und diese alsdann mit Kali schmilzt. Erhitzt man diese beiden Dioxyanthrachinone weiter mit Kali, so gehen sie beide in *Oxychrysazin* über. *Oxyanthrarufin ist identisch mit Oxychrysazin.* Ein grosser Theil der Dioxyanthrachinone spaltet sich dagegen unter Bildung von Salicylsäure und m-Oxybenzoësäure (p-Oxybenzoësäure entsteht nicht). Verff. geben daraufhin den beiden Dioxyanthrachinonen die folgenden Formeln:



Anthrarufin. Chrysazin.

Das **Alizarin,** resp. die Anthrachinonmonosulfosäure gibt mit schmelzendem Kali Protocatechusäure und p-Oxybenzoësäure. Die beiden aus α- und β-Anthracendisulfosäure erhaltenen *Anthrachinondisulfosäuren* werden als ρ- und χ-Säure bezeichnet; ihre Na-salze enthalten resp. 5 und 4 H^2O.

C. Gräbe und R. Bourcart [2]) machen Mittheilung über **Alizarinsulfosäure.** R. Bourcart [3]) untersuchte die Einwirkung wässrigen Ammoniaks auf **Anthrachinonmono-** und **-disulfosäure.** Er fand, dass aus beiden Säuren der Rest SO^3H eliminirt wird, während stickstoffhaltige Körper entstehen. Aus Monosulfosäure erhielt R. B. eine in dunkelrotheu Nadeln, Schmp. 301°, krystallisirende Verbindung $C^{14}H^9O^3N$, welche mit Acetanhydrid bei 120° reagirt und eine Triacetverbindung, $C^{14}H^6O^3N(C^2H^3O)^3$, liefert, chromgelbe Krystalle, Schmp. 257°; mit KNO^2 und verdünnter Schwefelsäure behandelt, liefert sie eine bei 240° schmelzende Nitroverbindung, $C^{14}H^8O^3N(NO^2)$. Beim Erhitzen mit Zinkstaub geht die Substanz $C^{14}H^9O^3N$ in einen sauerstofffreien Körper über, welcher in hellgelben Blättchen, Schmp. 210°, krystallisirt und mit Alkohol, Benzol und Aether prächtig dichroistische Lösungen bildet. — Die Disulfosäure gibt mit Ammoniak das Ammoniumsalz eine Monosulfosäure, $C^{14}H^8O^3N(SO^3NH^4) + 2^1/_2H^2O$. H. v. Perger [4]) bemerkt hiezu, dass nach seinen und Dittrich's Beobachtungen die oben erwähnte

1) Berl. Ber. **12**, 1287; 1597.
2) Berl. Ber. **12**, 571; vergl. auch v. Perger, J. pr. Ch. [2] **18**, 173.
3) Berl. Ber. **12**, 1418.
4) Berl. Ber. **12**, 1566.

Verbindung (Schmp. 301°) nicht nach der Formel $C^{14}H^{9}O^{3}N$, sondern nach $C^{14}H^{9}O^{2}N$ zusammengesetzt und als *Amidoanthrachinon* aufzufassen sei; die Acetverbindung sei nicht $C^{14}H^{6}O^{3}N(C^{2}H^{3}O)^{3}$, sondern *Acetamidoanthrachinon,* $C^{14}H^{8}O^{2}N(C^{2}H^{3}O)$, dessen Schmp. bei 257° liegt. Bei Einwirkung von $N^{2}O^{3}$ auf die bei 301° schmelzende, in Alkohol gelöste Substanz entsteht Anthrachinon. Zum Schluss bemerkt H. v. P. noch, dass es ihm nicht gelungen sei, nach den Angaben von R. Böttger und Th. Petersen [1]) *α-Mononitroanthrachinon* darzustellen. Ob das nach dem oben angegebenen Verfahren erhaltene Amidoanthrachinon mit dem von B. und P. beschriebenen, aus α-Nitroanthrachinon erhaltenen α-Amidoanthrachinon identisch ist, lässt H. v. P. dahingestellt sein. B. und P. fanden den Schmelzpunkt der Amidoverbindung bei 256°, H. v. P. bei 301°. In einer ausführlichen Abhandlung bespricht H. v. Perger [2]) die Bildung des *α-Diamidoanthrachinons* von Böttger und Petersen beim Erhitzen des α-Dinitroanthrachinons mit Ammoniak auf 190—200°, ferner eine *α-Diamidoanthrachinonmonosulfosäure* und eine *Anthrachinonmonosulfosäure* hieraus. Aus α-Diamidoanthrachinon lässt sich durch directes Schmelzen mit KOH und nach Verwandlung in α-Diamidomonosulfosäure durch schmelzendes KOH Alizarin erzeugen.

Auf folgende Abhandlungen kann, da sie lediglich entweder nur schon Bekanntes in übersichtlicher Darstellung oder technisch Wichtiges behandeln, nur verwiesen werden: »Das *künstliche Alizarin* von C. Gräbe und C. Liebermann«, von Prud'homme [3]), enthält eine Aufzählung und Beschreibung aller bis jetzt über das Alizarin und seine Verwandten ausgeführten Arbeiten; »über die letzten Fortschritte der Fabrikation des künstlichen Alizarins« von C. Gräbe [4]); »Bemerkungen zur Publikation von Prudhomme« von A. Rosenstiehl [5]); »über die Chronologie der isomeren Purpurine und die näheren Beziehungen der als ‚Anthrapurpurin, Flavopurpurin und Isopurpurin' bezeichneten Körper zu einander« von H. Morton [6]); »Geschichte des Alizarins und der verwandten Farbstoffe, sowie deren Bereitung aus Steinkohlentheer« von W. H. Perkin [7]); »Bemerkungen zu der Mittheilung von Morton« von G. Auerbach [8]).

1) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 385.
2) J. pr. Ch. [2] **19**, 209.
3) Monit. scient. [3] **9**, 394—428.
4) Arch. sc. ph. nat. [3] **1**, 128.
5) Monit. scient. [3] **9**, 564.
6) Monit. scient. [3] **9**, 872; Ch. News **39**, 255.
7) Monit. scient. [3] **9**, 971—1013.
8) Ch. News 1. August 1879; Monit. scient. [3] **9**, 1225.

Ueber *Garancinfarbstoffe (Purpuroxanthin)*, A. Rosenstiehl [1]).

Wird *Rubiansäure*, über Quecksilber von Luft abgesperrt, durch Salzsäure zersetzt, so entsteht kein Alizarin, sondern man erhält durch Ausschütteln der Reactionsmasse mit Aether und Verdampfen des letzteren eine gelbe glänzende Krystallmasse, welche in gelber alkalischer Lösung an der Luft bald purpurroth wird; gleichzeitig beginnt sich ein hochrother Niederschlag auszuscheiden. Beim Erhitzen mit starkem Alkali geht dann die purpurrothe Farbe in eine violette über. (E. Schunck und H. Römer [2])).

L. Troost [3]) beschrieb die Schwierigkeiten, welche sich einer Bestimmung der *Dampfdichte des Alizarins* entgegenstellen. Er fand in drei Versuchen die Werthe 16,32, 15,0 und 17,8; die Formel $C^{14}H^{8}O^{4}$ verlangt 16,62.

E. Schunck und H. Römer [4]) zeigen, dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf in Eisessig vertheiltes Alizarin ein bei 244° schmelzendes **Nitroalizarin** entsteht. Dasselbe ist verschieden von dem von Perkin [5]) beschriebenen, aus Diacetylalizarin und Salpetersäure entstehenden Nitroalizarin. E. Sch. und H. R. nennen Perkin's Verbinung *α-Nitroalizarin*. Sie stellten diese Verbindung gleichfalls dar und bestätigten die Beobachtungen P.'s durchweg; sodann ergänzen sie die Angaben P.'s. Sie finden den Schmelzpunkt des α-Nitroalizarins bei 194—196° und untersuchen das Verhalten desselben gegen Kalilauge und andere Lösungsmittel und Reagentien. Bei der Darstellung des α-Nitroalizarins nach P.'s Verfahren entstehen noch ein hoch orangeroth gefärbtes Product und ein erst bei 282° unter Gasentwicklung schmelzender Körper. Als *β-Nitroalizarin* bezeichnen E. Sch. und H. R. das nach ihrer (resp. Caro's) Methode gewonnene Product. Dasselbe gleicht dem Nitroalizarin von Rosenstiehl [6]); nur ist dieses nicht ganz rein gewesen. Das β-Nitroalizarin bildet, aus Eisessig krystallisirt, lange, lebhaft glänzende, orangegelbe Nadeln; sublimirt in gelben Blättchen. Verhalten gegen Kali und andere Reagentien wird genau beschrieben. Acetanhydrid verwandelt das β-Nitroalizarin in eine bei 218° schmelzende *Diacetverbindung*, welche aus Benzol umkrystallisirt werden muss, da sie durch kochenden Alkohol in Essigsäure und β-Nitroalizarin zersetzt wird. Wird die alkalische Lösung des β-Nitroalizarins mit Zinkstaub behandelt, so entsteht β-

1) Ann. chim. phys. [5] 18, 224.
2) Berl. Ber. 12, 2312.
3) Compt. rend. 89, 439.
4) Berl. Ber. 12, 583; 1008.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 357.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 340.

Amidoalizarin, welches aus Eisessig in metallisch glänzenden, tiefrothen, prismatischen Krystallen anschiesst, welche erst über 300° schmelzen; sublimirt in rothen Nadeln; Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien wird beschrieben.

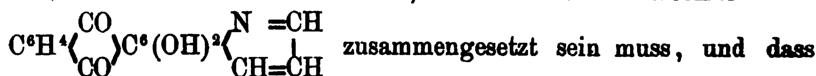
Methyloxyanthrachinon. Wird nach G. Fraude [1]) o-Kresol (2 Thle.) mit Phtalsäureanhydrid (3 Thle.) und conc. Schwefelsäure (100 Thle.) sehr langsam auf 160° erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten und die Lösung in Wasser gegossen, so scheiden sich Flocken aus, welche nach dem Trocknen mit Aether extrahirt werden. Die ätherische Lösung hinterlässt einen Rückstand, der in Natronlauge gelöst wird; die Lösung wird durch Salzsäure zersetzt und der entstehende Niederschlag getrocknet und sublimirt; dabei erhält man goldgelbe, glänzende Blättchen von *Methyloxyanthrachinon.* Der Schmelzpunkt des Körpers lässt sich nicht genau bestimmen. Der Körper löst sich in Baryt- und Kalkwasser mit rothbrauner Farbe ohne Lacke zu geben, analog dem gewöhnlichen Oxyanthrachinon. Er lässt sich aus o-Kresolphtaleïn (siehe pag. 455) durch Erhitzen für sich oder mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure darstellen. *Brommethyloxyanthrachinon,* $C^{15}H^9BrO^3$, entsteht aus *Dibrom-o-kresolphtaleïn* (siehe pag. 455) beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure auf 150°, noch glatter entsteht es beim Erhitzen von Monobrommono-o-kresolphtaleïn (siehe pag. 455) mit conc. Schwefelsäure auf 130—140°. Es schmilzt bei 205°. **Methylalizarin** wird aus dem Methyloxyanthrachinon durch längeres Erwärmen mit überschüssigem Kali auf 200° erhalten. Schmp. 250—252°. Es ist identisch mit dem zuerst von O. Fischer [2]) aus Methylanthracen dargestellten. Das Methylalizarin betrachtet G. F. nach der Formel $C^6H^4(\overset{1.2}{CO})^2C^6H\,\overset{3}{OH}\,\overset{4}{OH}\,\overset{5}{CH^3}$, das Methyloxyanthrachinon nach der Formel $C^6H^4(\overset{1.2}{CO})^2C^6H^2\overset{4}{OH}\,\overset{5}{CH^3}$, das Brommethyloxyanthrachinon nach der Formel $C^6H^4(\overset{1.2}{CO})C^6H\,\overset{3}{Br}\,\overset{4}{OH}\,\overset{5}{CH^3}$, zusammengesetzt. Das Methylchinizarin sei $C^6H^4(\overset{1.2}{CO})^2C^6H\,\overset{3}{OH}\,\overset{5}{CH^3}\,\overset{6}{OH}$. Da das von G. F. dargestellte Methyloxyanthrachinon in seinem ganzen Verhalten dem gewöhnlichen *Oxyanthrachinon* analog ist, so gibt G. F. diesem letzteren die Formel $C^6H^4(\overset{1.2}{CO})^2C^6H^3\overset{4}{OH}$, dem *Erythrooxyanthrachinon* aber die Formel $C^6H^4(\overset{1.2}{CO})^2C^6H^3\overset{3}{OH}$, welch' letztere durch die Bildung dieses Körpers

1) Berl. Ber. 12, 237. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 360.

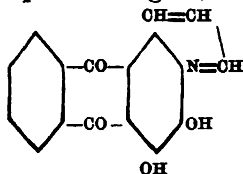
aus Anthracenhydrürhydrochinon [1]), welches ja aus Chinizarin, $C^6H^4(\overset{1.2}{CO})C^6H^2\overset{3}{O}H\ \overset{6}{O}H$ entsteht, bestätigt wird.

Nach G. Auerbach [2]) entspricht die Zusammensetzung des durch Einwirkung von Mononitroalizarin, Schwefelsäure und Glycerin gewonnenen, in braunen, glänzenden, langen, bei 268—270° schmelzenden Nadeln krystallisirenden **Alizarinblau's** der Formel $C^{17}H^{11}NO^4$. Mit Salpetersäure oxydirt liefert es Phtalsäure. Mit KOH auf 180° erhitzt bildet es eine weisse, mit siedendem Wasser grün werdende Masse. In essigsaurer Lösung mit Brom behandelt bildet es weisse, bei 153° schmelzende Flocken, welche in Benzol gelöst und daraus krystallisirt in bei 276° schmelzenden, wahrscheinlich mit Anthrachinon identischen Krystallen ausfallen. Mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhitzt resultirt aus Alizarinblau *Diacetylalizarinblau*, leicht zersetzlich, aus Alkohol oder Essigsäure in orangefarbigen Nadeln, bei 224,5° schmelzend, krystallisirend. Nach G. A. erklärt sich die Bildung des Alizarinblaus wie folgt: Mononitroalizarin, mit Schwefelsäure behandelt, gibt Monoamidoalizarin (Purpuramid); Glycerin unter denselben Umständen liefert Acroleïn; $C^{14}H^9NO^2 + C^3H^4O = C^{17}H^{11}NO^4 + H^2O$.

C. Gräbe [3]) zeigt, dass, da das Alizarinblau bei Oxydation Phtalsäure liefert, es ferner wie das Alizarin zwei Hydroxyle und zwei Ketonsauerstoffatome enthält, dasselbe nach der Formel



zusammengesetzt sein muss, und dass ferner das zu seiner Darstellung verwandte, nach Caro (oder E. Schunck und H. Römer siehe pag. 494) erhaltene Nitroalizarin nicht in Purpurin übergeht, diese Formel wie folgt aufgelöst werden kann:



. Durch Erhitzen mit Zinkstaub entsteht daraus die nunmehr als *Anthrachinolin* bezeichnete Base $C^{17}H^{11}N$ (Schmp. 170°; Sdp. über 440°) deren Formel sich leicht aus der des Alizarinblaus ableiten lässt, wenn man bedenkt, dass Alizarinblau zum Anthrachinolin in derselben Beziehung steht wie

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 463.
2) Ch. Soc. J. Dez. 1879, 799; Ch. Z. 1879, 682.
3) Berl. Ber. **12,** 1416; Arch sc. ph. nat. [3] **1,** 263.

Alizarin zu Anthracen. Es ergibt sich daraus ferner, dass Anthrachinolin zum Anthracen sich ebenso verhält, wie Chinolin zum Benzol. In der That führen Oxydationsmittel das Anthrachinolin leicht in ein Chinon $C^{17}H^{9}NO^{2}$ über, welches mit Zinkstaub und Natronlauge eine dem Anthrachinon analoge Reaction liefert.

G. Witz[1]) macht einige Bemerkungen über *Anthracen-* oder *Alizarinblau,* von lediglich technischem Interesse, Prud'homme[2]) über *Anthracenviolett,* einen neuen, von Beyer und Co in Elberfeld in den Handel gebrachten Farbstoff, bez. über dessen Aehnlichkeit mit *Galleïn.*

ANHANG.

Aus Phenylacetylchlorid und Naphtalin, in Gegenwart von Aluminiumchlorid haben C. Gräbe und H. Bungener[3]) *Benzylnaphtylketon,* $C^{10}H^{7}-CO-CH^{2}-C^{6}H^{5}$, dargestellt. Es krystallisirt in Tafeln, Schmp. 57°. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 150—160° geht es in einen Kohlenwasserstoff über, der jedoch noch nicht ganz frei von sauerstoffhaltigen Verbindungen dargestellt wurde, beim Durchleiten seiner Dämpfe durch eine glühende Röhre aber **Chrysen** liefert. Verff. geben daraufhin dem Chrysen die Formel $\begin{matrix} C^{10}H^{6}-CH \\ | \quad\quad \| \\ C^{6}H^{4}-CH \end{matrix}$; der aus dem *Chrysochinon* seiner Zeit dargestellte Kohlenwasserstoff $C^{16}H^{12}$ ist dann als *Phenylnaphtalin,* $C^{10}H^{7}-C^{6}H^{5}$, aufzufassen.

Alexander Adler[4]) beschreibt die Verarbeitung des *Pyropissits*[5]) auf *Chrysen,* welches bei trockner Destillation jenes neben andern Producten gebildet wird, sowie folgende neue Derivate des Chrysens: *Dibromchrysochinon,* $C^{18}H^{8}Br^{2}O^{2}$, rothe Krystallblätter, Schmp. 160—165°. *Dinitrochrysochinon,* $C^{18}H^{8}(NO^{2})^{2}O^{2}$, Nadeln, Schmp. 230°. *Tribromnitrochrysen,* $C^{18}H^{7}Br^{3}(NO^{2})$, gelbrothe Nadeln, Schmp. nicht bestimmbar. *Chrysochinondisulfosaures Barium,* $C^{18}H^{8}O^{2}(SO^{3})^{2}Ba$, reguläre Octaëder.

Idrialin; Guido Goldschmiedt[6]).

1) Dingl. pol. J. **233**, 337.
2) Dingl. pol. J. **233**, 340; Monit. scient. [3] **9**, 1254.
3) Berl. Ber. **12**, 1078.
4) Berl. Ber. **12**, 1889.
5) Siehe auch pag. 207 dieses Bands.
6) Wien. Ber. **78**, II. 536; Wien. Anz. 1879, 196; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1878, 471.

KOHLEHYDRATE.

Synthese von **Zuckerarten.** E. Demole[1]) suchte von Verbindungen aus, die der Octacetyldiglycose, die bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dextroglycose entsteht (Schützenberger und Nandin[2])), entsprechen, zur Synthese des Rohrzuckers und Milchzuckers zu gelangen. Er verglich zunächst die Octacetyldiglycose mit der Octacetylsaccharose. Der Schmelzpunkt beider Verbindungen liegt zwischen 39—40°; vgl. dagegen bei Franchimont. Das spec. Gew. beider ist 1,27 bei 16°; in Wasser sind sie fast unlöslich. Aber

	Octacetylsaccharose	Octacetyldiglycose.
1 Th. Alkohol (0,95 spec. Gew.) löst bei 10°	0,00878 Th.	0,00946 Th.
» » » » » 8°	0,00623 Th.	0,00870 Th.
Spec. Drehungsvermögen bei 16—17°	$[\alpha]_D = +38°,36$	$[\alpha]_D = +54°,62$.

Octacetylsaccharose gibt beim Verseifen mit Alkalien Rohrzucker, Octacetyldiglycose dagegen Gautier's Diglycose[3]). Zur Synthese des Milchzuckers behandelt D. das Gemenge von Galactose und Lactoglycose, das bei Einwirkung verdünnter Säuren auf Michzucker entsteht, mit Essigsäureanhydrid. Es wurde so Octacetylmilchzucker erhalten. (Schmp. 52°. Drehung: $[\alpha]_D = 30°82$) Beim Verseifen lieferte dieses Octacetat Milchzucker. Dextrose, sowie sämmtliche bei der Invertirung dextrosegebenden *Kohlehydrate,* wie Dextrin, Stärke, Cellulose geben nach P. Claësson[4]) bei *Einwirkung von Chlorschwefelsäure* eine aus dem Ueberschuss der Chlorschwefelsäure in grossen Prismen krystallisirende Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure $C^4H^5(OSO^2OH)^4$ CHCl CHO, woraus mit Basen unter Austausch von Chlor gegen Hydroxyl Salze der Tetrasäure entstehen. *(Bezüglich der Mannit- und Dulcitverbindungen* vgl. pag. 151). Die Dextrosechloridtetraschwefelsäure bildet grosse durchsichtige, viereckige Prismen, farblos: $C^6H^{11}O^{17}S^4Cl$ oder $C^4H^5(OSO^2OH)^4$ (CHCl)(CHO). Die Bestimmung des Drehungsvermögen ergab: $(\alpha)_D = +71,30°$ und 71,48° (Product aus Traubenzucker); $(\alpha)_D = +73,6°$ (Product aus Dextrin); $(\alpha)_D = +72,6°$ (Product aus Stärke) und $(\alpha)_D = +60,12°$ (Prod. aus Cellulose). Das optische Drehungsvermögen der Lösungen nimmt mit der Zeit ab, wird aber nach Verlauf von 2 Tagen constant. Es beruht dies auf einer

1) Berl. Ber. **12**, 1935; Bull. soc. chim. **32**, 489; Compt. rend. **89**, 481. Arch. sc. ph. nat. [3] **2**, 408.
2) Ann. chim phys. **21**, 235.
3) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1874, 174.
4) Berl. Ber. **12**, 1721; J. pr. Ch. [2] **20**, 17.

Dissociation. Die Chloridsäure zerfliesst sehr rasch an der Luft. Bei Zusatz von Wasser erfolgt bedeutende Wärmeentwicklung, welche von einer partiellen Zersetzung der Verbindung in freie Schwefelsäure und Aetherschwefelsäuren von niedrigerem Grad herrührt. Die hieraus durch Neutralisation gewonnenen Salze sind chlorfrei. CHCl geht somit beim Lösen der Verbindung in Wasser in CHOH über. Erwärmt man verdünnte wässrige Lösungen der Säure längere Zeit auf dem Wasserbade, so scheint Traubenzucker regenerirt zu werden. Die Salze der Dextrosetetraschwefelsäure, $C^6H^6(OSO^2OH)^4(OH)(CHO)$, sind amorph und in Wasser äusserst leicht löslich. In Alkohol völlig unlöslich, werden sie von denselben aus wässriger Lösung als terpentinähnliche oder weiche fadenziehende Massen gefällt; bei fortgesetzter Behandlung mit Alkohol gehen sie in ein sandiges Pulver über, das sehr hygroskopisch ist. Die verdünnten Lösungen können wenigstens ohne bedeutende Zersetzung bis zu 100° erhitzt werden, aber in trockener Form werden die Salze längst unterhalb dieser Temperatur, langsam sogar in der Kälte von selbst zersetzt. Die Salze sind sehr schwer rein zu erhalten. (Das Bariumsalz enthielt auf 6 C nur $1^3/_4$ Ba; bei Polarisirung dieses Salzes wurde für die Säure das spec. Drehungsvermögen + 51° erhalten.) Lässt man die wässrige Lösung der Tetrasäure einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so geht dieselbe in Trischwefelsäure über. Die Salze gleichen vollständig denen der Tetrasäure, haben aber geringeres Drehungsvermögen. Das Bariumsalz ist $C^6H^7O(OSO^2Oba)^3(OH)^2 + H^2O$. Drehungsvermögen: $(\alpha)_D = +43{,}12°$. Wie schon erwähnt, nimmt das Drehungsvermögen der Tetrasäure den ersten Tag rasch ab, wird aber nachher constant; die Ursache ist der Uebergang der Tetrasäure in die Trisäure. Die Salze der Tri- und Tetrasäure werden erst nach längerem Erwärmen von übermangansaurem Kalium oxydirt; sie werden von Alkalien zersetzt, wobei neben andern Producten auch schwefelsaure Salze entstehen.

Inulin wird mit grosser Energie von Chlorschwefelsäure gelöst. Das Bariumsalz aus dem erhaltenen Product enthielt 1,75 Ba auf 6 C, hat also die gleiche Zusammensetzung wie das aus Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure erhaltene. Es verhält sich sonach das Inulin resp. die Lävulose wie die Dextrose. Drehungsvermögen $(\alpha)_D = +11{,}30°$. Aus der Säure scheint **Lävulose** regenerirt werden zu können. — Rohrzucker. Das Bariumsalz hatte dieselbe Zusammensetzung (wie die erwähnten). Drehungsvermögen der Säure $(\alpha)_D = +36{,}45°$. (Das Mittel zwischen dem spec. Drehungsver-

mögen der Dextrose- und Lävuloseschwefelsäuren ist 41,50°). Es scheint sonach ein Gemenge von Dextrose- und Lävuloseschwefelsäuren zu entstehen. — **Milchzucker** wird gelöst zu einer ziemlich beständigen Lösung. War wasserfreier Zucker genommen, so krystallisirt Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure aus, während die Galactosetetraschwefelsäure in der Mutterlauge bleibt. Da das aus der Lösung des Milchzuckers in Chlorsulfonsäure erhaltene Bariumsalz dieselbe Zusammensetzung zeigte, wie das dextroseschwefelsaure Salz, so ist die Galactoseschwefelsäure der Dextroseverbindung isomer. (Für Galactosemonochloridtetraschwefelsäure berechnet sich $[\alpha]_D$ zu + 163,6°.)

Zuckerbestimmung. Statt der bekannten Fehling'schen Lösung schlägt F. W. Pavy [1]) eine stark ammoniakalische sonst genau nach Fehling's Vorschrift bereitete Kupferlösung zur Bestimmung des Traubenzuckers vor. Bei Anwendung dieser Lösung tritt natürlich keine Fällung von Cu^2O ein, sondern die Lösung bleibt klar, und wird völlig farblos. In gewöhnlicher Fehling'scher Lösung reducirt 1 Molecül $C^6H^{12}O^6$ 5 Atome CuO, in ammoniakalischer jedoch genau 6 Atome. Statt daher wie gebräuchlich 10 Cubikcentim. Lösung zur Titrirung zu verwenden, nimmt Pavy 12 CC = 0,05 Grm. $C^6H^{12}O^6$.

O. Hehner [2]) erhielt nach eingehender Prüfung der modificirten Methode gute Resultate, vorausgesetzt dass zur Darstellung der Lösung eine grössere — fast die doppelte — Menge Aetzkalis als gewöhnlich gebräuchlich zur Verwendung kommt. Er findet ferner dass sowohl Milchzucker wie Maltose gegen ammoniakalische Lösung dasselbe Reductionsverhältniss zeigen wie gegen gewöhnliche Fehling'sche Lösung.

Deshydratation der Kohlehydrate. (A. Gautier [3]) Die bei Einwirkung von Barytwasser auf Glycose bei 240° entstehenden Producte sind: Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Brenzcatechin und Protocatechusäure; nebenbei eine syrupförmige Säure. Kein Gas, fast kein Theer.

J. M. Eder [4]) Verhalten von *Leim und Kohlehydraten etc.* gegen *Chromate* unter dem Einflusse des Lichtes.

1) Ch. News, **39,** 77; R. Soc. Proc. **28,** 260; **29,** 272.
2) Ch. News, **39,** 197.
3) Bull. soc. chim. **31,** 530.
4) J. pr. Ch. [2] **19,** 294. Auszug aus dem Werkchen: Ueber die Reactionen der Chromsäure und der Chromate gegen Gelatine, Zucker etc. in ihren Beziehungen zur Chromatphotographie.

Zucker der Palme. (P. Horsin Déon [1])). — Palmwein (Balland [2]).

Weitz [3]) Studien über die Krystallisation des Zuckers und die Fabrikation des Candiszuckers.

P. Casamajor [4]), rasche *Bestimmung des Zuckers im Rohrzucker.*

E. Salkowski [5]) bespricht die *Verbindungen des Traubenzuckers mit Kupferhydroxyd*, sowie den Vorgang bei der Bestimmung des Traubenzuckers mit alkalischen Kupferlösungen. Er hält insbesondere seine frühere Behauptung, dass eine Verbindung von 1 Mol. Traubenzucker mit 5 Mol. Kupferhydroxyd existire aufrecht und fügt bei, dass man beim Vermischen von 1 Mol. Traubenzucker, 5 Mol. Kupfersulfat mit mehr als 10 Mol. Natronhydrat (beispielsweise 11 Mol.) zuckerfreie Filtrate erhalte, dass es also möglich ist, Traubenzucker aus einer Lösung durch Zusatz von $CuSO^4$ und NaOH vollständig auszufällen oder wenigstens so vollständig, dass das Filtrat auf Fehling'sche Lösung nicht mehr einwirkt. S. glaubt auch eine Verbindung von Zucker mit 4 Mol. CuO und auch noch niedrigere Verbindungen annehmen zu dürfen. S. gibt auch ein Verfahren zum Nachweise geringer Zuckermengen im Harn.

Die *Octacetyldiglycose* entsteht nach A. P. N. Franchimont [6]) leicht bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium auf Glycose. Krystallisirt aus heissgesättigter, ätherischer Lösung in blendend weissen, harten, blumenkohlartigen Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 100°. Die Lösung ist stark rechtsdrehend. (Zur Bestimmung der Essigsäurereste wurde die Verbindung mit etwas concentrirter Schwefelsäure zersetzt) Kaliumbichromat in Eisessig wirkt fast gar nicht ein; Phosphorpentachlorid liefert neben $POCl^3$ einen chlorhaltigen Körper.

Zucker auf rein *chemischem* Wege in *Alkohol* überzuführen, glaubt Berthelot [7]) erreicht zu haben. Er ging von der Erwägung aus, dass bei der Wirkung der Fermente der Zucker in zwei complementäre Producte, ein »oxygenirtes« und ein »hydrogenirtes«, zerlegt würde und dass diese nun auf einander wirkten. Um nun diesem Vorgang nachzuahmen, d. h. den Zucker möglichst gleichzeitig zu »oxygeniren« und zu »hydrogeniren« schlug er folgenden

1) Bull. soc. chim. **32**, 125.
2) Compt. rend. **89**, 262.
3) Dingl. p. J. **231**, 452.
4) Ann. chim. phys. [5] **18**, 559.
5) Z. phys. Ch. **3**, 79.
6) Compt. rend. **89**, 713; Berl. Ber. **12**, 1940; vgl. oben (bei Demole).
7) Ann. chim. phys. [5] **16**, 450.

Weg ein: Eine Säule von 6—8 Bunsen'schen Elementen wurde so aufgestellt, dass die Pole durch einen Commutator fortwährend gewechselt wurden (12—15 Mal in der Secunde). Beim Eintauchen der Pole in Wasser trat keine Gasentwicklung ein. Als er nun Glycoselösung an die Stelle des Wassers brachte, entstanden einige Tausendstel Alkohol.

Inactiver Zucker und Invertzucker. (P. Horsin Déon [1])) Der inactive Zucker und der Invertzucker haben dieselbe Zusammensetzung, gleiche Gewichtstheile von Glycose und Lävulose. Das wahre Drehungsvermögen der Glycose ist ihr höchstes Drehungsvermögen und das, was man als = +53,23 angibt, entspricht der wasserreichsten Verbindung. Invertirt man Zucker in absolutem Alkohol, so besitzt die Glycose dort ihr höchstes Rotationsvermögen, das bisher wenig studirt ist, das aber so ziemlich gleich und entgegengesetzt dem der Lävulose ist; deshalb ist der gebildete Invertzucker inactiv. — Wenn überhaupt Zucker invertirt wird, entsteht zuerst inactiver Zucker, der erst allmählich durch Hydratirung in normalen Invertzucker übergeht.

Fruchtzuckernatrium, *Milchzuckernatrium* (M. Hönig und M. Rosenfeld [2])). Fruchtzuckernatrium (aus durch Inversion des Inulins gewonnenem Fruchtzucker dargestellt) ist eine gelblich weisse, leicht zerreibliche Masse, zerfliesslich, in absolutem Alkohol unlöslich. $C^6H^{11}NaO^6$. Liefert beim Entwässern unter Abgabe von 1 Mol. H^2O eine dunkelbraun gefärbte, intensiv nach Caramel riechende amorphe Masse. — Milchzuckernatrium, dem vorigen ganz gleich, gibt beim Erhitzen auf 100° 2 Mol. H^2O ab und liefert eine bräunliche, amorphe, harte Masse; zerfliesslich, von sehr schwachem caramelartigem Geruch. Die bei 100° erhaltenen Producte liefern mit Salpetersäure, sowie mit Brom und Wasser Oxydationsproducte.

Milchzucker. Edm. J. Mills und J. Hogarth [3]) haben das Drehungsvermögen und die Löslichkeit näher bestimmt. Das anfängliche Drehungsvermögen ist 92,63°; die bleibende Rotation 59,17°. Die Aenderung lässt sich durch eine mathematische Gleichung ausdrücken. Von 64,8° ab, ändert sich das Gesetz. Die anfängliche Löslichkeit ist: 1 Th. Milchzucker in 10,64 Th. Wasser (17°); die permanente Löslichkeit ist 1 Th. in 3,23 Th. Wasser. Die Löslichkeit nimmt also zu.

Saccharin. E. Péligot [4]). Bei Einwirkung von Kalk auf Gly-

1) Bull. soc. chim. **32**, 121.
2) Berl. Ber. **12**, 45; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 171.
3) R. Soc. Proc. **28**, 273.
4) Compt. rend. **89**, 918.

cose (aus Stärke) oder Invertzucker entsteht neben glucinsaurem Calcium das Saccharin, $C^{12}H^{11}O^{11}$. Grosse orthorhombische Prismen (s. u.), sonst ohne Geschmack (doch mit etwas bitterm Nachgeschmack). Gährt nicht mit Bierhefe. Ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser; 100 Th. Wasser lösen bei 15° etwa 13 Th.; löst sich leicht in siedendem Wasser. Sehr beständig gegen Salpetersäure und Schwefelsäure. Zum grossen Theile flüchtig. Reducirt Fehling'sche Lösung erst beim längeren Sieden.

Des Cloiseaux [1]), Krystallform und optische Eigenschaften des Saccharin's.

Berthelot [2]) knüpft Bemerkungen über *Saccharose* an.

Pflanzencellulose (schwedisches Filtrirpapier) lässt sich nach A. P. N. Franchimont [3]) durch Liebermann's Acetylirungsmethode nicht acetyliren. Nimmt man aber statt Natriumacetat als stärker Wasser entziehendes Mittel etwas Schwefelsäure, so tritt sofort Reaction ein. Es wurde so eine bei etwa 212° schmelzende elffach acetylirte Triglycose, $C^{40}H^{54}O^{27}$, erhalten; blendend weisse, mikroskopisch feine Prismen oder flache Nadeln, schwer löslich in kaltem Alkohol, noch weniger in Aether, unlöslich in Wasser; geschmacklos. Nebenbei scheinen noch 2 andere Körper zu entstehen.

Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Chlorzink erhielt Franchimont [4]) aus der Cellulose das vollständig acetylirte Product. Mannit liefert den aus Aether prachtvoll krystallisirenden Hexaacetylmannit (Schmp. etwa 120°). — Bei Glycerin erfolgt Explosion.

Die *thierische Cellulose*, aus Tunicatenmänteln, geht nach A. P. N. Franchimont [5]) beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure in gewöhnliche Glycose über.

A. Girard [6]) berichtet neuerdings über seine *Hydrocellulose*; ferner über die Ueberführung derselben in pulverförmige Schiessbaumwolle.

Zusammensetzung einer *Kohle aus Cellulose*. (Berthelot [7])).

Eine der Cellulose isomere Substanz, das *Holzgummi*, hat Th. Thomsen [8]) aus dem Holze der Laubhölzer isolirt (in dem der Nadelhölzer scheint es zu fehlen). Es wurde mittelst Natronlauge

1) Compt. rend. **89**, 922.
2) Compt. rend. **89**, 965.
3) Berl. Ber. **12**, 1941; Compt. rend. **89**, 711.
4) Berl. Ber. **12**, 2059; Compt. rend. **89**, 711.
5) Berl. Ber. **12**, 1938; Compt. rend. **89**, 755.
6) Compt. rend. **88**, 142; **89**, 170.
7) Ann. chim. phys. [5] **17**, 139.
8) J. pr. Ch. [2] **19**, 146; Dingl. p. J. **233**, 413.

ausgezogen; bezüglich des Näheren vgl. die Abhandlung. — Zur Ermittlung der Eigenschaften wurden 7 parallele Versuchsreihen angestellt, darunter 5 mit Portionen von Holzgummi, das mit verdünnter Salzsäure gereinigt war, aus Buchenholz, Buchenspähnen und Kirschenholz. Eine dieser Proben war bei 100° getrocknet worden, ohne dass eine Veränderung der Eigenschaften entstanden zu sein schien. Die 2 letzten Proben waren aus Buchenspähnen und reinem Birkenholz dargestellt, nicht aber mit Salzsäure behandelt: sie werden als »Gummate« bezeichnet, da die Asche wahrscheinlich von chemisch gebundenem Metall herrührt. (Eine dieser Proben war bei 160° getrocknet.) Mit einigen Ausnahmen verhielten sich diese Gummate wie die übrigen Proben. — Wasser schien das Holzgummi bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu lösen. Mit einer genügenden Menge Wassers gekocht, gab aber das Holzgummi eine klare Lösung, die beim Erkalten stark opalisirte, mit Natronlauge sich aber wieder klärte. Die Lösung war übrigens dünnflüssig und leicht filtrirbar; sie hatte eine saure Reaction. Die Gummate gaben auch in der Kälte klare Lösungen, die aber, mit Säuren versetzt, opalisirten; ihre Reaction war neutral. Das trockene Holzgummi löst sich nicht sehr schnell beim Kochen und erfordert eine grosse Wassermenge, wohl ca. 50 Th., zur Lösung; es wurde zu den Versuchen eine Lösung von 1:100 verwendet; 1—2 Cc. dieser Flüssigkeit ergaben sehr deutlich die verschiedenen Reactionen. Im Wasserbade eingetrocknet hinterliess die wässrige Lösung einen durchsichtigen gummiähnlichen Rest. — Alkohol löst das trockene Holzgummi nicht, konnte aber mit der etwas verdünnten wässrigen Lösung vermischt werden, ohne dass eine Fällung eintrat; dagegen erschien sogleich ein voluminöser Niederschlag, wenn das Gemisch mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure, Natronlauge, essigs. Natrium, Essigsäure, Kochsalzlösung u. dgl. versetzt wurde. Zuweilen entstand dabei eine Gallerte. Mit 1 Vol. Alkohol war die Fällung vollständig. — Natronlauge löst das Holzgummi bei gewöhnlicher Temperatur, die Lösung wird durch Alkohol gefällt, weniger schnell (und vollständig?) durch verdünnte Säuren. Zum Sieden erhitzt, nimmt die Lösung in Natronlauge eine hellgelbe Farbe an. — Ammoniak, Kalkwasser, Barytwasser und verdünnte Säuren scheinen das Holzgummi in der Kälte nicht anzugreifen. Beim Kochen wird es von dem enthaltenen Wasser, z. Th. in verändertem Zustande, gelöst. So war wenigstens beim Kochen mit verdünnten Säuren (HCl und SO^4H^2) der Fall; einige Minuten gekocht, wurde die Flüssigkeit nicht mehr von Alkohol gefällt, redu-

cirte aber sehr stark eine alkalische Kupferlösung. (Die siedende Flüssigkeit klärte sich sehr schnell, schied aber nach 1—2 Minuten einen feinen, der Cellulose ähnlichen Niederschlag aus, welcher sich weder durch fortgesetztes Kochen, noch beim Stehen zu lösen schien.) Die entstehende reducirende Substanz scheint nicht gährungsfähig zu sein. — Neutrales Bleiacetat fällte die Gummate gleich, die übrigen Proben nach Erwärmen oder beim Stehen. Basisches Bleiacet gab einen sehr voluminösen Niederschlag mit sämmtlichen Proben. Schwefelsaures Kupfer und Natron gaben einen hellblauen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht verändert. Fehling's Lösung gab einen ähnlichen Niederschlag, der sich wieder löste, wenn eine grössere Menge Wasser hinzugesetzt wurde. Jod gibt keine Reaction. Die mit Natron geklärte Lösung drehte stark links. Das Holzgummi ist ein Bestandtheil der incrustirenden Substanz«; es ist mit Scheibler's Arabinsäure nicht identisch.

Kohlehydrate der Topinamburknollen; Lävulin. (E. Dieck und B. Tollens [1])). In den untersuchten Topinamburknollen war wenig oder gar kein Inulin, dagegen waren grössere Mengen Lävulin und eines rechtsdrehenden Zuckers vorhanden. Lävulin [2]) (oder Synanthrose [3])) besitzt die Zusammensetzung $C^6H^{10}O^5$; ist optisch inactiv. Die allgemeinen Eigenschaften sind die des Dextrins und Gummi's. Krystallisirt nicht, wird durch Alkohol zuerst als Syrup abgeschieden, wird bei wiederholter Behandlung damit zäh, endlich pulverig. Geht beim Erwärmen mit Wasser und verdünnten Säuren in Zucker über. Lävulin reducirt die Fehling'sche Lösung nicht direct. Lävulin gibt beim Kochen mit Schwefelsäure Lävulinsäure [4]). Der aus Lävulin entstehende Zucker reducirt starke Fehling'sche Lösung und besitzt ein specif. Drehungsvermögen nach links, $\alpha^4{}_D$ bei 20° = 52° auf Lävulin und = 47° auf Zucker bezogen. Nicht krystallisirt zu erhalten. Lävulin geht mit Hefe in geistige Gährung über. Bei der Gährung mit Hefe liefert der Topinambursaft reichliche Menge eines nach einiger Zeit ganz rein schmeckenden Spiritus. In dem abgegohrenen Safte sind Mannit und Glycerin, einmal auch Bernsteinsäure nachgewiesen worden.

In der Zwiebel der Urginea Scilla (»Meerzwiebel«) findet sich

---

1) Ann. Ch. 198, 228.
2) Ville und Joulie.
3) Nach O. Popp; vgl. obige Abhandlung. A. Müntz (Compt. rend. 87, 679) hat aus dem Roggen eine indifferente Substanz abgeschieden, die mit Säuren eine links drehende Glycose liefert, und welche er als Popp's Synanthrose anspricht.
4) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1874, 216.

nach O. Schmiedeberg [1]) ein dem Dextrin, speciell dem Achroodextrin sehr ähnliches Kohlehydrat, das *Sinistrin*, $C^6H^{10}O^5$. Zur Darstellung des Sinistrins wird die getrocknete und gepulverte rothe oder weisse Meerzwiebel mit Wasser angerührt und nun Bleiessig zugefügt, bis keine Fällung mehr eintritt. Das Filtrat, welches das Sinistrin enthält, wird nach der Entbleiung mit Kalkmilch versetzt, der Niederschlag von Sinistrinkalk gesammelt und mit CO^2 zerlegt. Aus der Sinistrinlösung wird dieses durch Alkohol gefällt. Es bildet eine weiche teigartige Masse, die nach 24—36stündigem Stehen unter absolutem Alkohol hart und spröde wird und schliesslich ein weisses Pulver bildet. Beim Liegen an der Luft nimmt es durch Aufnahme von ein wenig Wasser eine durchsichtige, gummiartige Beschaffenheit an. Es ist in Wasser in allen Verhältnissen klar löslich; Lösungen von 20—30% zeigen keine merkliche syrupartige Beschaffenheit. In absolutem Alkohol ist es gar nicht, in Weingeist nach Massgabe des Wassergehaltes ein wenig löslich. Es hält Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali in Lösung, reducirt es aber nicht. Jod erzeugt in den Lösungen keine besondere Färbung, doch löst es sich darin etwas leichter als in reinem Wasser. Aus der wässrigen Lösung wird das Sinistrin durch Bleiessig und einen reichlichen Ueberschuss von Ammoniak gefällt, nicht aber durch Bleiessig allein. Die Kalkverbindung ist amorph und in Wasser wenig löslich. Das unter Alkohol wasserfrei gewordene Sinistrin hält grössere Mengen von Alkohol beim Trocknen über SO^4H^2 zurück. Das Sinistrin dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links: $\alpha_D = -41{,}4^\circ$. Die Concentration und Temperatur der Lösung haben auf die Stärke der Drehung keinen Einfluss. Speichel und Malzferment wirken auf das Sinistrin nicht saccharificirend; dagegen wird es durch Schwefelsäure vollständig in Zucker übergeführt. Das nicht krystallinische Zuckergemenge, das erhalten wird, besteht aus Lävulose (68—90%) und einer optisch inactiven Zuckerart; beide reduciren Kupferoxyd in gleichem Masse.

F. Musculus [2]), physikalische Eigenschaften der *Stärke*. Die Stärke kann in colloïdem und krystalloïdem Zustande existiren. Im colloïden Zustande ist sie löslich in Wasser, saccharificirbar durch diastatische Fermente und siedende, verdünnte Mineralsäuren, aber sie unterliegt leicht Veränderungen, welche sie unlöslich, selbst in siedendem Wasser, und unangreifbar für Fermente und Säuren machen. Sie wird durch Stärke blau gefärbt, die unlösliche Modi-

1) Z. phys. Ch. 3, 112.

2) Compt. rend. 88, 612.

fication dagegen roth oder gelb. War sie vorher mit Fermenten oder verdünnten Säuren behandelt, so gibt sie von Neuem blaue Reaction, wenn man sie mit conc. SO^4H^2 oder kaustischen Alkalien desaggregirt, und wird wieder saccharificirbar. Im krystalloïden Zustande kann sie in Form von kleinen, einzelnen Krystallen erhalten werden, leicht löslich im kalten Wasser; diese Krystalle ballen sich rasch zusammen und werden weniger und weniger löslich. Die krystallisirbare Stärke erleidet dieselbe Modification wie die colloïde Stärke; sie bleibt übrigens löslich in Wasser von 50—60°, ebenso bleibt sie saccharificirbar. Die einzelnen Krystalle färben sich nicht mit Jod; die verdünnte Lösung färbt sich roth, die concentrirte violett bis blau, je nach der Concentration. Sie geht durch Pergamentpapier hindurch, wenn auch schwierig.

Die bei der *Einwirkung von Diastase auf Amylum* auftretenden Umwandlungsproducte haben H. T. Brown und J. Heron genau studirt [1]). Dieselben kommen, unabhängig von Musculus und Gruber [2]), zu Resultaten ähnlich den von den letztgenannten Forschern erhaltenen. Nach H. T. B. und J. H. ist das specifische Drehungsvermögen dünnen Stärkekleisters = 201—202, dasjenige der Maltose = 150,4 und Reductionsverhältniss gegen Fehling'sche Lösung = 60,8. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt (auf 70 bis 90°) gibt Maltose als Endproduct nur Dextrose. Diastase ist ohne alle Einwirkung auf Maltose. Malzauszug ist ohne Wirkung auf ungekochte, rohe Stärkemehlkörner, werden letztere aber mit Sand oder Glas zerrieben, so tritt Verwandlung in Maltose und Dextrin auch schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Kalter Stärkekleister verflüssigt Diastaselösung mit Leichtigkeit in der Kälte und es resultirt stets ein Gemisch von 80—81 % Maltose mit 19—20 % Dextrin, während die Formel $10C^{12}H^{20}O^{10} + 8H^2O = 8C^{12}H^{22}O^{11} + 4C^6H^{10}O^5$, 80,9 % Maltose und 19,1 % Dextrin verlangt. Auch bei erhöhter Temperatur entspricht das Verhältniss der Endproducte stets dieser Formel. In den Zwischenstufen finden sich stets Maltose und Dextrine und von den 7—8 nach obiger Formel möglichen polymeren Dextrinen glauben B. und H. vier unzweifelhaft und zwei andere mit grosser Wahrscheinlichkeit gefunden zu haben. Dextrose bildet sich niemals bei der diastatischen Lösung der Stärke.

Auch C. O. Sullivan [1]) macht Mittheilungen über die *Um-*

1) Ch. Soc. J. Sept. 1879, 596; Ann. Ch. 199, 165.

2) Bull. soc. chim. 30, 54.

3) Ch. Soc. J. Decbr. 1879, 770; Bull. soc. chim. 32, 493.

wandlungsproducte der Stärke, besonders über die verschiedenen Dextrine. Seine Bemerkungen beantworten hauptsächlich die von Musculus und Gruber gelieferte Abhandl. [1]). Lösliche Stärke hat nach O. S. ein zwischen + 219,5 und 222,0 liegendes Drehungsvermögen und ein Reductionsvermögen von 3,5—0,78. Das Kupferreductionsvermögen rührt jedoch wahrscheinlich von Verunreinigungen her. α-Dextrin dreht + 218,8—219,5 und reducirt von 0,14—1,80. β-Dextrin I. (Achroodextrin I. von Musculus und Gruber) hat ein Drehungsvermögen von + 220 und Reductionskraft = 0.

β-Dextrin II. dreht + 216—217,5, reducirt 0,6—3,0
β-Dextrin III. » + 215—217, » 0,6—2,5
β-Dextrin IV. » + 212—214,7, » 0,7—2,8.

A. Herzfeld [2]), *Einwirkung der Diastase auf Stärkekleister.* Maltosenatrium (vergl. Hönig und Rosenfeld) hat die Formel $C^{12}H^{21}NaO^{11}$. Steigt bei Einwirkung der Diastase die Temperatur über 65°, so findet sich in dem in Alkohol löslichen Theile des Stärkekleisters neben Maltose das Maltodextrin, ein wenig gefärbtes, unkrystallisirbares Gummi. Von der Maltose sowohl als dem Erythro- und Achroodextrin unterscheidet es sich schon äusserlich durch sein Verhalten gegen kaltes Wasser. Während die letzteren Substanzen von kaltem Wasser auch in Syrupform nur äusserst langsam gelöst werden, verflüssigt es dieser Körper mit derselben Schnelligkeit, wie etwa essigsaures Ammoniak. In heissem Alkohol ist es nur sehr wenig leichter löslich als in kaltem, unlöslich in Aether und starkem Alkohol. Es besitzt schwach süssen Geschmack. Es ist identisch mit Bondonneau's γ-Dextrin. Drehung 169,9—173,4. Besitzt etwa 1/8 des Reductionsvermögens der Maltose. Das nach dem Liebermann'schen Verfahren dargestellte Acetylmaltodextrin bleibt beim Erkalten der heiss bereiteten alkoholischen Lösung gelöst; die entsprechenden Verbindungen des Erythro- und Achroodextrins scheiden sich beim Erkalten sofort aus. Erythro- und Achroodextrin reduciren ebensowenig direct die Fehling'sche Lösung als Rohrzucker. (Bezüglich der Acetylderivate von Rohr- und Milchzucker, Maltose und Dextrose behält sich H. Näheres vor.)

Stärke geht nach J. Riban [3]) in wässriger Lösung auch in der Kälte — bei Abwesenheit von Fermenten — allmählig in Dextrin und Glycose über. (Der Versuch mit 1procentiger kochsalzhaltiger Stärkelösung dauerte 3—4 Jahre.)

1) Bull. soc. chim. **30**, 54.
2) Berl. Ber. **12**, 2120.
3) Bull. soc. chim. **31**, 10.

F. Musculus und J. v. Mering [1]), Einwirkung von Diastase, Speichel und Pankreassaft auf *Stärke* und *Glycogen*.

Die Angaben von Musculus und Mering [2]) über die Umwandlung der Stärke durch thierische Fermente bestätigt Bimmermann [3]).

J. Seegen [4]), Umwandlung von *Glycogen* durch Speichel- und Pankreasferment. Bei längerem Kochen von Glycogen mit verdünnten Säuren geht es vollständig in Traubenzucker über. Speichel, Pankreassaft und Diastase verwandeln es zum Theil in »Fermentzucker«, zum Theil in Dextrin. Zucker hat geringes Reductions- und hohes Ablenkungsvermögen; er konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Von Dextrinen wurde ein durch das Ferment in Zucker überführbares Achroodextrin und ein durch das Ferment nicht überführbares Dextrin erhalten. Der Zucker aus der todten Leber ist Traubenzucker.

K. Maydl [5]), Abstammung des Glycogens.

B. Demant [6]), Beitrag zur Lehre über die Zersetzung des Glycogens in den Muskeln.

J. Seegen [7]), berichtigende Bemerkung zu der Arbeit von Musculus und Mering [8]).

Mannit als Nebenproduct der Milchsäuregährung des Rohrzuckers (Dragendorff [9])). Aus 3 Kilo Rohrzucker wurden ca. 150 Gr. reiner Mannit erhalten.

Der Agaricus integer enthält nach W. Thörner [10]) 19—20 % Mannit.

Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid (und etwas $POCl^3$) auf Mannit entsteht (nach Ch. J. Bell [11])) ein Chlorid $C^6H^6Cl^4$, das Mannitotetrachlorhexin. Oel von schwach gelblicher Farbe und eigenthümlichem Geruch, nicht ohne Zersetzung destillirbar, wird von JH reducirt. Dulcit liefert ebenfalls $C^6H^6Cl^4$. Bei Einwirkung von JH und P wurde hieraus ein flüssiger, leicht flüchtiger Kohlenwasserstoff erhalten. Erythrit, Quercit und Sorbit gaben gleichfalls ein Oel.

---

1) Bull. soc. chim. **31**, 105; Compt. rend. **88**, 87; vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 478.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 478.
3) Berl. Ber. **12**, 2168 aus Pflügers Archiv 20, 201.
4) Berl. Ber. **12**, 1701; C. Bl. 1879, 148; aus Pflüger's Archiv **19**, 106; vergl. Musculus und Mering Jahresb. 1878, 478.
5) Z. phys. Ch. **3**, 186.
6) Z. phys. Ch. **3**, 200.
7) Z. phys. Ch. **3**, 212.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 478.
9) Arch. Pharm. [3] **14**, 47.
10) Berl. Ber. **12**, 1635.
11) Berl. Ber. **12**, 1271.

Der bei Spaltung des Quercitrins entstehende Zucker ist nach C. Liebermann und S. Hamburger[1]) *Isodulcit*, wie diess schon Berend gefunden hatte. Isodulcitnatrium, $C^6H^{12}Na^2O^6$, fällt als weisses krystallinisches Pulver auf Zusatz von alkoh. Natriumalkoholatlösung zur kalt gesättigten Lösung von Isodulcit in absolutem Alkohol. Ferner geben alkoh. Lösungen des Isodulcits mit alkoh. Bleiacetat eine flockige Fällung von Isodulcitblei.

PFLANZENSTOFFE.

Allgemeines. G. Dragendorff[2]), Beziehungen zwischen den *chemischen Bestandtheilen* und den *botanischen Eigenthümlichkeiten* der Pflanzen.

Nach A. H. Church[3]) enthalten *die weissen Blätter von Albinopflanzen* mehr Kalium und Phosphorsäure aber weniger Calcium als die chlorophyllhaltigen Theile derselben Pflanze, ferner weit weniger in Aether lösliche Bestandtheile. Während in weissen Blättern fast 60 % des Stickstoffs als Salpetersäure enthalten ist, kommt solche in grünen Blättern nur bis zu 30 % vor.

M. Schmöger[4]): Zur Frage über die *Möglichkeit*, der Chlorophyll führenden, weder als sagrophytisch noch als parasitisch bekannten Pflanze durch Darbietung von organischer Substanz die *Kohlensäure der Luft entbehrlich zu machen.*

Analyse der Mohnblumenasche (J. H. Warden[5])).

O. Hehner[6]) deutet auf *Unterschiede* in der Asche des *Zimmts und der Zimmtcassie* hin. Die Asche der letzteren ist sehr reich an Mangan.

Dal Sie[7]), über das *Insectenpulver* (von Chrysanthemum cinerariaefolium Trev.). Vorläufige Mittheilung.

Glycoside. A. Michael[8]) erhielt ein *Phenolglycosid* und das *Helicin* bei Einwirkung von Kaliumphenolat, bezw. von Kaliumsalicylit auf die Acetochlorhydrose $C^5H^6Cl(OC^2H^3O)^4 \cdot CHO$ in alkoh. Lösung. Das *Phenolglycosid:* $C^5H^6(OC^6H^5)(OH)^4 \cdot CHO$ (das unter gleichzeitiger Bildung von Essigäther und ClK entsteht), krystallisirt aus heissem Wasser in langen, concentrisch gruppirten, geruch-

1) Berl. Ber. **12**, 1178.
2) Ph. Z. Russl. **18**, 417; 448; 481; 513.
3) Ch. Soc. J. 1879, 33.
4) Berl. Ber. **12**, 753.
5) Ch. News. **39**, 27.
6) Analyst, Vol. 4 p. 25.
7) Gaz. ch. it. **9**, 445; Bull. soc. chim. **31**, 542.
8) Amer. Ch. J. **1**, 305; Bull. soc. chim. **32**, 482; Compt. rend. **89**, 355.

losen, weissen Nadeln vom Schmp. 171—172°. Mässig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser; in Alkohol und Essigäther in der Kälte leicht löslich, Die wässrige Lösung schmeckt bitter und dreht die Polarisationsebene nach rechts. Gibt mit verdünnten Säuren oder Emulsin Glycose und Phenol, ebenso wirkt Kalilösung. Das *Helicin*, $C^6H^6(OC^6H^4CHO)(OH)^4CHO$, zeigt sich identisch mit dem natürlichen Glycosid. Analog wirkt Acetochlorhydrose auf Natriumsaliretin. Es entsteht eine gelatinöse, gelbe, bittere Masse, löslich in kaltem Wasser, anscheinend ein Glycosid. — M. stellte auch Versuche über Einführung des Glycoseradicals in die Acetochlorhydrose an, über die er vorläufige Mittheilungen macht.

Helicin addirt nach H. Schiff [1]) m-Amidobenzoësäure zu einer Verbindung $C^{13}H^{16}O^7 \cdot C^7H^7NO^2$. Die Säure löst sich mit Leichtigkeit in wässriger Helicinlösung und beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse. Aus conc. alkoholischer Lösung krystallisirt die Verbindung in glänzenden, farblosen Blättchen, die sich beim Trocknen an der Luft strohgelb färben und bei 142° schmelzen. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstehen die Acetylderivate der Componenten. Amidocuminsäure und Amidosalicylsäure (1, 2, 3 sowohl als 1, 2, 5) verhalten sich analog. Die Analyse der krystallinischen Verbindungen ergab $C^{13}H^{16}O^7 \cdot C^{10}H^{13}NO^2$ und $C^{13}H^{16}O^7 \cdot C^7H^7NO^3$. (Zur Darstellung dienten Cuminsäure aus Kümmelöl und Amidosalicylsäure 1, 2, 5.) Indirect lassen sich Amidosäure und Helicin auch durch Vermittlung von schwefliger Säure verbinden und in solche Verbindungen können auch Amidosäuren der Fettsäuregruppe (Glycocoll, Leucin) eintreten. Die Verbindungen scheinen aber nicht sehr beständig zu sein.

Bei der Spaltung des Populins (klare Prismen, $C^{20}H^{22}O^8 + 2H^2O$) entsteht nach E. O. v. Lippmann [2]) Glycose (Traubenzucker).

Dem *Quercitrin* aus Quercitronrinden kommt nach C. Liebermann und S. Hamburger [3]) die Formel $C^{36}H^{38}O^{20}$ (bei 130° getrocknet) zu. Es bildet deutliche, sehr schwach hellgelb gefärbte, silberglänzende Nädelchen oder sehr gestrekte Blättchen. (Beim Trocknen bei 165° scheint schon Zersetzung einzutreten.) Das durch mehrstündiges Kochen der wässrigen Lösung mit sehr wenig verdünnter Schwefelsäure neben Isodulcit nach der Gleichung $C^{36}H^{38}O^{20}$

---

1) Berl. Ber. 12, 2032.
2) Berl. Ber. 12, 1648.
3) Berl. Ber. 12, 1178.

$+ 3H^2O = 2C^6H^{14}O^6 + C^{24}H^{16}O^{11}$ entstehende *Quercetin* ist (bei 130° getr.) $C^{24}H^{16}O^{11}$; es scheidet sich als schön citronengelbes, krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver aus. (Die Angabe Löwe's, dass Quercitrin ohne Zuckerabspaltung in Quercetin übergehe, ist falsch.) Acetylquercetin, $C^{24}H^{14}O^{11}(C^2H^3O)^2$, mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in schönen weissen Nadeln, die bei 196—198° schmelzen. Bibromquercetin, aus Brom und Quercetin mit Eisessig, $C^{24}H^{14}Br^2O^{11}$, krystallisirt aus Eisessig haltendem Alkohol in hellgelben Blättchen. Bibromacetylquercetin, $C^{24}H^{12}Br^2(C^2H^3O)^2O^{11}$, weisse, um 218° schmelzende Nadeln. Quercetinnatrium, $C^{24}H^{14}Na^2O^{11}$. — Vom Quercitrin wurden folgende Derivate dargestellt: Tetrabromquercitrin, $C^{36}H^{34}Br^4O^{20}$, hellgelbe, krystallinische Masse, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Löst sich in Alkali mit braungelber Farbe. Wird durch Schwefelsäure in Isodulcit und Tetrabromquercetin gespalten ($C^{24}H^{12}Br^4O^{11}$, gelbe Nädelchen; Tetrabromdiacetylquercetin, hübsche weisse, bei etwa 226—228° schmelzende Nadeln). Quercitrinkalium, $C^{36}H^{36}K^2O^{20}$, entsteht bei Zusatz einer kalten Lösung von alkoh. KOH zu einer kaltgesättigten alkoh. Quercitrinlösung als gelber Niederschlag. Liefert mit Säuren in der Kälte Quercitrin.

Quercitrin ist nach F. R. Smith [1]) in der Rinde von Carya tomentosa (Hickory-Rinde) enthalten. Er nennt es »Caryïn«.

Glycosid der Gelbbeeren und dessen Glycosidzucker, C. Liebermann und O. Hörmann [2]). (Ist im Wesentlichen schon im vorigen Bericht enthalten. Xanthoramnin scheint eine Alkoholverbindung $C^{48}H^{66}O^{29} \cdot 2C^2H^6O$ zu bilden.)

Scillaïn, (E. v. Jarmersted [3])), das in der Meerzwiebel (Urginea Scilla) enthaltene stickstofffreie Glycosid, wurde in Form eines amorphen weissen Pulvers erhalten. In Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslich. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht Zucker. Wirkt ähnlich wie Digitalis. (Vgl. neutrale Stoffe!)

Aus dem Ammi Visnaya (Daucus Visnaya) hat Ibrahim Mustapha [4]) ein krystallinisches Glycosid, *Kellin,* isolirt. Weisse, seideglänzende Nädelchen, sehr bitter. Sehr wenig löslich in kaltem, sehr gut in heissem Wasser; ebenso in Aethyl-, Methyl- und Amylalkohol und $CHCl^3$. Sehr löslich in Aether. Neutral.

---

1) Arch. Pharm. [3] **15**, 146.
2) Ann. Ch. **196**, 299; vgl. Jahresber. 1878, 482 und 473.
3) Berl. Ber. **12**, 2165; aus Arch. f. exp. Path. und Pharm. **11**, 23.
4) Compt. rend. **89**, 442.

Greene[1]), *Chamälirin;* lässt sich in Glycose und Chamäliretin spalten.

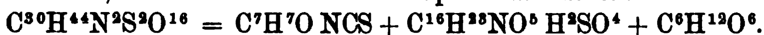
Aus Satureja juliana hat P. Spica[2]) zwei amorphe Substanzen, $C^{34}H^{58}O^{4}$ und $C^{35}H^{56}O^{4}$ isolirt.

H. Will und A. Laubenheimer[3]) berichten ausführlich über das *Sinalbin*, das *Glycosid des weissen Senfsamens.* Zur Darstellung wird der entfettete Samen mit Alkohol von 85 % heiss extrahirt. Es krystallisirt beim Erkalten allmählig das Sinalbin in kleinen büschelförmig gruppirten Krystallen; in den Mutterlaugen findet sich sulfocyansaures Sinapin. Das Sinalbin, $C^{30}H^{44}N^{2}S^{2}O^{16}$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glasglänzenden, concentrisch gruppirten, nur sehr schwach gelblichen Nadeln. Löst sich in kaltem Weingeist sehr schwer, bedarf etwa 3,3 Th. siedenden 85-procentigen Alkohols. In Wasser löst es sich leicht, fast nicht in kaltem, absolutem Alkohol; ist in Aether und CS^{2} unlöslich. Schmilzt bei Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Wird durch Spuren Alkali, selbst durch Brunnenwasser intensiv gelb, durch Salpetersäure vorübergehend blutroth gefärbt. Die wässerige Lösung wird durch $Fe^{2}Cl^{6}$ nicht roth gefärbt, durch $BaCl^{2}$ nicht gefällt, gibt mit $AgNO^{3}$ und $HgCl^{2}$ weisse Niederschläge. Reducirt alkalische Kupferlösung unter Abscheidung eines durch beigemengtes Schwefelkupfer missfarbig erscheinenden Niederschlags. Beim Kochen mit NaOH entsteht schwefelsaures Natrium und Sulfocyannatrium, je aus der Hälfte des vorhandenen Schwefels. — Versetzt man die wässrige Lösung des Sinalbins mit salpetersaurem Silber, so trübt sie sich nach kurzer Zeit unter Abscheidung eines weissen Niederschlags und nimmt intensiv saure Reaction an. (Der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.) Der Niederschlag ist ein Gemenge der Silberverbindungen des Sinalbinsenföls und des Sinapins. Behandelt man den Niederschlag mit Salzsäure, filtrirt und versetzt die Flüssigkeit mit $F^{2}Cl^{6}$, so zeigt sich keine Reaction auf Sulfocyanwasserstoff, wohl aber, wenn man den Silberniederschlag vor der Zersetzung mit Salzsäure auf 100° erhitzt hatte. Löst man den Silberniederschlag in Ammoniak, versetzt die intensiv gelbe Lösung mit Salzsäure, filtrirt und fügt $Fe^{2}Cl^{6}$ hinzu, so erhält man Reaction auf CNSH. Zersetzt man den Silberniederschlag mit Schwefelwasser-

1) Arch. Pharm. [3] **14**, 83; 470; aus Amer. Journ. of Pharm. 1878, 250; 465; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 480.
2) Gaz. ch. it. **9**, 285.
3) Ann. Ch. **199**, 150.

stoff, so entsteht Schwefel und Schwefelsilber, während saures schwefelsaures Sinapin und eine Verbindung C^8H^7NO in Lösung gehen. Letztere wird durch Aether aufgenommen; beim Einengen der wässrigen Lösung krystallisirt dann das saure schwefelsaure Sinapin in schwach gelblich gefärbten platten Nadeln, $C^{16}H^{23}NO^5 H^2SO^4 2H^2O$. Die Verbindung C^8H^7NO, vermuthlich Oxybenzylcyanid, $C^6H^4(OH)CH^2_CN$, krystallisirt aus Benzol in farblosen blättrigen Krystallen, aus Wasser in glänzenden Blättchen oder Tafeln, aus Aether beim langsamen Verdunsten in gut ausgebildeten Tafeln. Monosymmetrisch. (Krystallbeschreib. von C. Bodewig.) Schmilzt bei 69°; in Aether und in Alkohol löst er sich sehr leicht; von Wasser oder Benzol wird es in der Wärme leicht gelöst, ist aber bei gewöhnlicher Temperatur darin schwer löslich. Es ist, wie ein Phenol, eine schwache Säure, löst sich in Alkalien und wird aus der farblosen Lösung durch Säuren als Oel gefällt. Gibt beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung einen schönen Silberspiegel. — Beim Kochen mit Kalilauge liefert dies Cyanid unter Entwicklung von Ammoniak das Kaliumsalz einer einbasischen Säure $C^8H^8O^3$, wohl einer o-Oxyphenylessigsäure $C^6H^4(OH)CH^2COOH$. Uebersättigt man die Lösung mit HCl, so scheidet sich beim Erkalten die Säure in glänzenden, langen, meist etwas gefärbten Prismen, zuweilen auch in dicht aneinander gelagerten flachen Nadeln aus. Schmp. 144,5°. Löst sich in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem, sehr leicht in Alkohol und in Aether. Die wässrige Lösung wird durch Fe^2Cl^6 zuerst gelblich, dann gelbbraun und schliesslich schwarz gefärbt. Calciumsalz, $(C^8H^7O^3)^2Ca + 4H^2O$, krystallisirt aus Wasser in langen, abgeplatteten, glänzenden Prismen. In kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem viel leichter löslich. Die Krystalle sind luftbeständig, verwittern aber im Exsiccator. Das Bariumsalz schied sich aus der concentrirten wässrigen Lösung zuerst in traubigen Gebilden aus; wurde durch Umkrystallisiren in dicken, sehr gut ausgebildeten, luftbeständigen Prismen $(C^8H^7O^3)^2Ba + H^2O$ erhalten. Triklin (Bodewig). In kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem dagegen leicht löslich. Silbersalz, $C^8H^7O^3Ag$, ist ein in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Schwärzung zersetzt. Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes mit Kalk destillirte ein gelbes, entschieden nach Kresol riechendes Oel; dies gab beim Schmelzen mit NaOH eine Säure, die durch Fe^2Cl^6 violett gefärbt wurde. — Der aus dem Sinalbin durch Versetzen seiner wässrigen Lösung mit $AgNO^3$ entstehende Niederschlag enthält nicht die Gesammtmenge des Sina-

pins. Versetzt man die vom Silberniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit HCl, filtrirt und setzt Quecksilberchloridlösung zu, so erhält man einen reichlichen weissen Niederschlag von salzsaurem Sinapinquecksilberchlorid, $C^{16}H^{28}NO^{5}\,HCl\,HgCl^{2}$. Krystallisirt aus kochendem Wasser in lebhaft glänzenden, dünnen, durchsichtigen Prismen, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Das Filtrat von diesem Quecksilberniederschlag enthält noch Traubenzucker. — Wird eine wässrige Sinalbinlösung mit Quecksilberchlorid versetzt, so entsteht nach einiger Zeit, namentlich beim Erwärmen, ein weisser, krystallinischer Niederschlag, ein Gemenge von salzsaurem Sinapinquecksilberchlorid (s. o.) und einem schwefelsauren Doppelsalz. (Es krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten wässrigen Lösung des Niederschlags zuerst das schwefelsaure Salz in feinen Nädelchen, das salzsaure Salz bleibt in der Mutterlauge.) Das schwefelsaure Salz enthält auf 1 Atom Hg 2 Mol. $SO^{4}H^{2}$, ist aber nicht etwa ein Doppelsalz von schwefelsaurem Sinapin mit schwefelsaurem Quecksilber, sondern enthält noch die Elemente der Sinalbinschärfe, da es beim Behandeln mit Natronlauge Schwefelcyannatrium liefert, und bei Zersetzung des in Wasser aufgeschlämmten Quecksilberniederschlags mit Schwefelwasserstoff neben Schwefelquecksilber und saurem schwefelsauren Sinapin auch Schwefel und die Cyanverbindung $C^{7}H^{7}O\,CN$ gebildet wird. Die vom Quecksilberniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch Zucker. — Unter dem Einfluss des Myrosins spaltet sich das Sinalbin in Sinalbinsenföl, saures schwefelsaures Sinapin und Zucker:



$$C^{30}H^{44}N^{2}S^{2}O^{16} = C^{7}H^{7}O\,NCS + C^{16}H^{23}NO^{5}\,H^{2}SO^{4} + C^{6}H^{12}O^{6}.$$

Versetzt man die Lösung des Sinalbins in Wasser mit einer Lösung von Myrosin, so erhält man einen grösstentheils aus albuminartigen Körpern bestehenden flockigen Niederschlag, welchem die Sinalbinschärfe beigemengt ist. Den scharfen Stoff gewinnt man durch Extraction des Niederschlags mit Alkohol, Vermischen der alkoh. Lösung mit Wasser und Ausschütteln mit Aether. Das (wahrscheinlich mit der Cyanverbindung $C^{7}H^{7}OCN$ vermengte) Sinalbinsenföl $C^{7}H^{7}O\,NCS$ hinterbleibt als gelbgefärbtes Oel, das ausserordentlich scharf schmeckt und auf der Haut Blasen zieht. Im Wasser ist es so gut wie unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich. Seine alkoholische Lösung wird durch $Fe^{2}Cl^{6}$ nicht geröthet. Gibt mit NaOH oder NH^{3} Rhodanid.

Edward Schunck [1]) findet, dass in allen *Indigo liefernden*

1) Ch. News **89**, 119.

Pflanzen der Farbstoff als Indican vorkommt. Er untersuchte besonders Polygonum tinctorium, Bletia Tankervilliae und Indigofera tinctoria. Aus den getrockneten Blättern von Polygonum lässt sich Indican neben Leucin und Tyrosin durch Ausziehen mit Alkohol, Verdunsten des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur zur Abscheidung des Chlorophylls und wachsartiger Körper, Behandlung der braunen wässrigen Flüssigkeit mit frisch gefälltem Kupferoxyd, Entfernung des gelösten Kupfers aus dem Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff, Verdunsten, Ausziehen des Rückstandes mit Aether und Verdunsten der Lösung, in Gestalt eines gelben Syrups erhalten. Oder der alkoholische Auszug der getrockneten Blätter nach Verdunsten des Alkohols wird mit essigsaurem Blei gefällt, das Filtrat mit basisch essigsaurer Bleilösung gefällt, der citronengelbe Niederschlag mit Wasser und Alkohol gewaschen, in Alkohol suspendirt und mit Kohlensäure behandelt. Das gelbe, vom kohlensauren Blei abgetrennte Filtrat, aus welchem mittelst H^2S alles Blei entfernt ist, gibt beim vorsichtigen Verdunsten Indican als syrupartigen Rückstand. Dasselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, besitzt saure Reaction, wird durch Alkalien tief gelb gefärbt und mit Bleiessig hell gelb gefällt. Die wässrige Lösung mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuert, bedeckt sich bald mit Indigoblau, während Traubenzucker in Lösung bleibt. Bleibt jedoch die wässrige Lösung der Luft längere Zeit ausgesetzt oder wird dieselbe gekocht, so liefert sie beim Behandeln mit Säure nicht länger Indigo, sondern Indirubin und braune harzige Körper. Aehnliche Zersetzung tritt ein, wenn grössere Mengen der wässrigen angesäuerten Lösung längere Zeit sich überlassen bleiben; alsdann enthält der Niederschlag neben Indigoblau auch Indirubin und Indifulvin, — E. S. konnte in folgenden Pflanzen, welche als Indigo liefernde angesehen werden, Indican nicht nachweisen; Galega officinalis, Hedeparum Onobrychis, Polygonum Fagopyrum, Polygonum Persicaria, Rhinanthus Crysta Galli, Sophora japonica, Spilanthes oleracea.

Tannin. A. Gautier [2]) hat aus den verschiedenen Galläpfeln verschiedene Tannine isolirt (durch fractionirte Fällungen mit Schwefelsäure und Dialyse). Diese sind:

$C^{14}H^{10}O^9$ aus Mossul- und Aleppo-Galläpfeln,

$C^{21}H^{16}O^{14}$ aus Alleppo-Galläpfeln,

$C^{21}H^{14}O^{13}$ aus chinesischen Galläpfeln.

Die Glycose, die man bei Spaltung der Tannine erhält, stammt

1) Bull. soc. chim. 32, 609.

aus einem besonderen Tannin, das dabei in Glycose und Ellagsäure zerfällt.

Die Rinde des Macallo oder Yabe untersuchte Juan Donde [1]). Enthält *Macallo-* oder *Yabo-Gerbsäure* (in durchfallendem Lichte gelb, in reflectirtem röthlichgelb, adstringirend, mit tiefrother Farbe in Wasser leicht löslich, schwach sauer, gibt mit Eisenoxydsalzen grünlichschwarzen Niederschlag), ein Alkaloïd Macallin (weisse glänzende Nadeln, von saurem Geschmack, in Alkohol nicht, in Wasser nur wenig löslich) und noch ein Alkaloïd Yabin (feine, farblose Nadeln).

Algarobillo (Frucht von Balsamocarpum brevifolium) enthält nach Godeffroy [2]) 59,2 % Gerbstoff (Schoten allein 68,38 %).

Guaranagerbsäure. (F. V. Greene [3])).

In der californischen Orseilleflechte fand O. Hesse [4]) neben sehr geringen Mengen *Roccellsäure* als Chromogen nur *Erythrin.* Das Erythrin ist optisch inactiv.

Säuren. *Japantalg.* (Arthur Meyer [5])). Japantalg, das sog. japanische Wachs, ist nach E. Buri [6]) ein Gemisch verschiedener Glyceride. Liefert zum grössern Theile Palmitinsäure. Der Palmitinsäure ist eine Säure (oder mehrere) von höherem Schmelzpunkt beigemischt. Mit Bestimmtheit erwiesen ist das Vorhandensein einer Säure, deren Schmp. bedeutend höher liegt, als der der Stearinsäure, endlich eine kleine Menge einer öligen Säure.

Neben Mannit fand W. Thörner [7]) im *Agaricus integer* eine bei 69,5°—70° schmelzende *Säure* $C^{15}H^{30}O^{2}$. Krystallisirt aus Alkohol in schneeweissen büschelförmig gruppirten Nadeln, sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Toluol, CS^{2}, $CHCl^{3}$, kochendem Alkohol und Eisessig, schwerer in Ligroin, kaltem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Krystallisirt aus $C^{6}H^{6}$ in Blättchen, aus $CHCl^{3}$ in Warzen. — Die Alkalisalze und das Ammoniumsalz sind schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem, besonders nach Zusatz von Alkohol. Das Ammonsalz krystallisirt in kleinen Blättchen, die Alkalisalze scheiden sich flockig aus. Das Ba-, Ca-, Mg-, Pb- und Ag-salz sind weisse flockige Niederschläge, das Cu-salz ein hellblauer Niederschlag. Das Ag-salz dunkelt stark nach. Ba-salz

1) Arch. Pharm. [3] **15,** 552 aus Amer. J. of Pharm. **9,** 392.
2) Arch. Pharm. [3] **14,** 449 aus Ztschr. d. österr. Apoth. Ver. 1879, Nr. 9.
3) Monit. scient. [3] **9,** 237; vgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1878, 481.
4) Ann. Ch. **199,** 338.
5) Arch. Pharm. [3] **15,** 97.
6) Arch. Pharm. [3] **14,** 403.
7) Berl. Ber. **12,** 1635.

und Pb-salz (schmilzt bei 113,5—114°, erstarrt bei 113°) sind Gemenge saurer und basischer Salze.

Die reine *Abietinsäure* wird nach O. Emmerling [1]) in feinen Krystallschuppen vom Schmp. 139° erhalten, wenn man sie in heissem Alkohol löst und dann etwas Wasser zusetzt. Lässt man den Alkohol langsam verdunsten, so erhält man Krystalle »von der Form eines gleichseitigen Dreiecks«. Aus der gallertartigen ammoniakalischen Lösung wird sie durch HCl als flockige Masse erhalten, die nach dem Auswaschen und Trocknen ein kreidiges Pulver bildet. Die Säure hat die Formel $C^{44}H^{64}O^{5}$; sie bildet ein Acetylderivat. — Bei Einwirkung von Brom wurde ein rothes Bromproduct $C^{44}H^{62}Br^{2}O^{5}$ (vom Schmp. 134°) erhalten. Bei Destillation mit Chlorzink entstehen Harzöle, darunter Heptylen. Jodwasserstoff und Chlorwasserstoff bilden braunes, sprödes Harz. Von schmelzendem Kali wird die Säure so gut wie nicht angegriffen. Propionsäure (Maly) konnte nicht beobachtet werden. Bei Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat entstehen Kohlensäure, Essigsäure und Ameisensäure. Mit Chromsäuregemisch entstand neben Essigsäure Trimellithsäure.

Der krystallinische Körper des käuflichen *Glycyrrhizins* ist nach J. Habermann [2]) das saure Ammoniumsalz der *Glycyrrhizinsäure*. Die Krystalle, bezüglich deren Darstellung aus dem Handelsproduct (mittelst Eisessig) auf die Abhandlung verwiesen werden muss, haben die Zusammensetzung $C^{44}H^{62}NO^{18}(NH^{4})$. Der Körper krystallisirt in schwach gelblich gefärbten, lebhaft glänzenden Krystallblättchen. In Wasser wenig löslich, gallertbildend; in kochendem Wasser sehr leicht löslich; unlöslich in Aether, wenig in absolutem Alkohol. Bezüglich des Verhaltens zu Reagentien etc. sei auf die Abhandlung verwiesen und nur Folgendes noch angeführt: Reducirt Fehling'sche Lösung bei anhaltendem Erwärmen. Ist intensiv süss, schmeckt (besonders unrein) hinterher nach Süssholz; ist geruchlos. Beginnt bei 110° sich zu zersetzen. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es gespalten. — Die freie Säure, $C^{44}H^{63}NO^{18}$, aus der Bleiverbindung erhalten, wurde als brauner, dem eingetrockneten Hühnereiweiss ähnlicher Rückstand erhalten. Hat einen reinsüssen Geschmack, röthet Lackmus, treibt CO^{2} allmählig aus Salzen aus. Quillt mit Wasser Gallerten; ist in heissem Wasser klar löslich, löst sich ziemlich leicht in schwachem Wein-

---

1) Berl. Ber. **12**, 1441.
2) Ann. Ch. **197**, 105; Wien. Ber. **78**, II. 685; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 519.

geist, insbesondere beim Erwärmen, ziemlich leicht in kochendem Eisessig, kaum in absolutem Alkohol und Aether. Beginnt bei 100° schon sich zu bräunen. Reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen fast so rasch wie Traubenzucker. Die Säure ist dreibasisch und bildet neutrale und saure Salze. Neutrales Ammonsalz $C^{44}H^{60}NO^{18}(NH^4)^3$: amorphe, spröde, hellbraungelbe durchsichtige Masse. Ueberaus löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol. Die Lösungen werden durch Metallsalze gefällt. Besitzt widerlich süssen Geschmack. Etwas hygroskopisch. Neutrales Kalisalz: $C^{44}H^{60}NO^{18}K^3$. Gelblichweisse, lockere, leicht zerreibliche Masse, reichlich in Wasser und verdünntem Weingeist, kaum in absolutem Alkohol und Aether löslich. Saures Salz: $C^{44}H^{62}NO^{18}K$, aus dem vorigen mittelst Eisessig, farblose mikroskopische körnige Kryställchen. Intensiv süss. Mit kaltem Wasser Gallerte, in heissem Wasser sehr reichlich löslich. Sehr wenig löslich in starkem Alkohol, löslich in Eisessig beim Erwärmen, kaum löslich in Aether. Lässt sich bei 100° trocknen; bläht sich auf und verbrennt bei starkem Erhitzen. Barytsalz, $(C^{44}H^{60}NO^{18})^2Ba^3$; gelblichweisser, flockiger Niederschlag, nach dem Trocknen rein weiss kreidig. Wenig löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, kaum löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Bleisalz, $(C^{44}H^{60}NO^{18})^2 Pb^3$: voluminöse, weisse, durchscheinende Fällung; getrocknet eine gummiartige, gelbbraune, durchscheinende, spröde, leicht zerreibliche Masse von süssem Geschmack. Sie ist löslich in Eisessig, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist, Alkohol und Aether. Bräunt sich bei 100° merklich.

Santoninderivate. (S. Cannizzaro und G. Carnelutti [1])). Beim Erhitzen von Santonin ($C^{15}H^{18}O^3$) mit JH und P entsteht die santonige Säure $C^{15}H^{20}O^3$. Lange glänzende Nadeln vom Schmp. 178—179°; treibt CO^2 aus Alkalicarbonaten aus und gibt wohlkrystallisirte Salze. Wird die kaltgesättigte wässerige Lösung des Bariumsalzes erwärmt, so scheidet sich ein Theil des Salzes krystallinisch ab. Methyläther: Schmp. 82°; Aethyläther: Schmp. 117°. Wird Aethylsantonit in ätherischer Lösung mit Natrium längere Zeit im Wasserbade erwärmt, so scheidet sich allmählich eine weisse krystallinische Natriumverbindung aus, die mit Wasser das Aethylsantonit regenerirt. Beim Behandeln mit Jodäthyl hingegen liefert sie ein krystallinisches, schwer zu reinigendes Aethylderivat. Wird dieses mit alkoholischer Kalilösung verseift, so erhält man, durch

1) Berl. Ber. 12, 1576; vgl. die früheren Berichte.

Salzsäure fällbar, die äthylsantonige Säure: zarte, lange Nadeln vom Schmp. 118°. Erhitzt man santonige Säure im Bleibade, so schmilzt sie Anfangs, entwickelt später Wasserdämpfe und gesteht beim Erkalten zu einem spröden Harze, wohl einem Anhydride. Löst sich weder in Aether, noch in Alkohol, und nur langsam in alkoholischer Kalilösung. Aus letzterer Lösung fällt HCl die isosantonige Säure: kleine Blättchen vom Schmp. 155°. Aethyläther: Schmp. 125°; wird durch Na nicht verändert. Beide Säuren liefern beim Erhitzen mit Barythydrat (über die Schmelztemperatur des Blei's) Aethylen, Kohlensäure und ein Phenol $C^{12}H^{12}O$: leichte Blättchen, Schmp. 135°; sublimirt schon theilweise bei 100°. Löst sich leicht in Alkohol und Aether; ferner in KOH, NaOH und BaO^2H^2, durch CO^2 fällbar. Natriumverbindung krystallinisch. Methylderivat: krystallinisch, Schmp. 68°. Aethylderivat erstarrte selbst in Kältemischung nicht. Acetylderivat: weisse Blättchen, Schmp. 78°. — Das Ammonphotosantonat bildet nach F. Sestini [1]) krystallinische Krusten $C^{15}H^{20}O^4(NH^3)^2 + 7H^2O$.

Polyporsäure. (C. Stahlschmidt [2])). Ermärmt man Polyporsäure mit mässig concentrirter Kalilauge längere Zeit, so verschwindet die Purpurfarbe und aus der farblosen Flüssigkeit fällt verdünnte Schwefelsäure zwei Körper, einen in heissem Wasser leicht löslichen und einen unlöslichen, der sich aber in Alkohol löst. Der in heissem Wasser lösliche Körper ist die Hydropolyporsäure $C^9H^9O^2$. Weisses aus Nadeln bestehendes Pulver oder grössere zu federartigen Büscheln vereinigte Nadeln; in Alkohol leicht löslich. Schmp. 162—163°; sublimiren vorsichtig erhitzt bei höherer Temperatur; von adstringirendem Geschmack. Die Salze der Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich. Natriumsalz, $C^9H^8NaO^2$ $2H^2O$ farblose, lange Prismen, sternförmig zusammengewachsen. Verwittert. Bariumsalz: $(C^9H^8O^2)^2Ba$, quadratische Tafeln in Wasser schwer löslich. Mangansalz: $(C^9H^8O^2)^2Mn + 3H^2O$, sternförmig gruppirte, weissröthliche Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser. Kupfersalz; in Wasser unlöslicher, hellblauer, körnig-krystallinischer Niederschlag. Kobaltsalz: weisser, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, in heissem Wasser etwas löslich. Silbersalz: $C^9H^8O^2Ag$, weisser krystallinischer Niederschlag. Bleisalz: weisser, amorpher Niederschlag, in Wasser unlöslich, Methyläther, aus Silbersalz und Jodmethyl, krystallinisch. Aethyläther nicht krystallinisch zu er-

---

1) Gaz. chim. it. 9, 298.

2) Ann. Ch. 195, 365; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 519.

halten. Die in Wasser unlösliche, nur in geringer Menge erhaltene Verbindung ist eine Säure von der Formel $C^{10}H^{9}O$. Löst sich in kochendem Weingeist leicht und wird beim Verdunsten in harten, unregelmässig ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 156° erhalten. Sublimirt bei höherer Temperatur ohne Zersetzung. Treibt CO^{2} aus. Natriumsalz: nicht krystallinisch. Silbersalz: $C^{10}H^{8}AgO$, weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag. — Bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Polyporsäure entsteht neben Benzoësäure und etwas Pikrinsäure die Nitropolyporsäure $C^{9}H^{6}O^{4}N$. In heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser wenig löslich. Schmilzt bei 230°; erstarrt wieder bei 229°. Sublimirt bei höherer Temperatur in farblosen Säulen. Aus der bei Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf Polyporsäure entstehenden Masse sind drei verschiedene chlorhaltige Verbindungen isolirt worden. Eine Verbindung, in kochendem Wasser löslich, ist die Säure $C^{9}H^{7}Cl^{3}O^{2}$; krystallisirt in feinen, weissen, zu federförmigen Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 108°. Sublimirt bei höherm Erhitzen in weissen Nadeln. Scheint beim Umkrystallisiren partiell zersetzt zu werden. Die beiden andern Verbindungen sind unlöslich in Wasser, dagegen sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, aus welchem die eine derselben beim Erkalten in goldgelben Nadeln anschiesst, während die andere als dickflüssiges Oel zurückbleibt (das nicht rein erhalten werden konnte. Von diesem letztern Oel haften den gelben Krystallen hartnäckig kleine Mengen an, wodurch die ersten Krystallisationen hellrubinroth erhalten wurden). Die goldgelben Nadeln schmelzen bei 109—110° und sublimiren bei höherer Temperatur unzersetzt. Die Formel ist $C^{8}H^{6}Cl^{2}O$. Beim Erwärmen mit Kalilauge zersetzen sie sich unter Austritt von nahezu $^{1}/_{8}$ des Chlorgehaltes und es entsteht ein dunkelrother Körper, unter gleichzeitigem Auftreten von Geruch nach Bittermandel- und Zimmtöl. — Auch mit Brom bildet die Polyporsäure Umsetzungsproducte.

Aus dem *Lapachoholz*, einem von einer Bignoniacee, Lapacho genannt, stammenden Farbholze, hat E. Paternò [1]) die schon von Siewert [2]) erwähnte *Lapachosäure* dargestellt. Die Lapachosäure, $C^{15}H^{14}O^{3}$, ist kein Glycosid und geht auch nicht in Lapaconsäure (Siewert) über. (Siewert's Lapaconsäure ist unveränderte, wohl reinere Lapachosäure.) Silbersalz: $C^{15}H^{13}AgO^{3}$; Bariumsalz: $(C^{15}H^{13}O^{3})^{2}Ba$.

1) Gaz. ch. it. 9, 505.
2) In einem Berichte für die Ausstellung von Philadelphia. Vgl. die Abhandlung.

Die Lapachosäure liefert nur mit essigsaurem Natrium und Acetanhydrid ein Diacetylderivat $C^{15}H^{12}(C^2H^3O)^2O^3$. Brom bildet ein Substitutionsproduct $C^{15}H^{13}BrO^3$; orangegelbe Blätter. Salpetersäure führt in Phtalsäure über. Bei Destillation mit Zinkstaub entstehen Naphtalin und Isobutylen. Scheint identisch mit Stein's Grönhartin [1]) und Arnaudon's Taigutinsäure [2]).

H. Ost [3]), *Pyromekonsäure.* (Die bei Darstellung der Pyromekonsäure von Stenhouse [4]) beobachtete p-Komensäure ist mit der Komensäure identisch. Mekonsäure verliert beim Erhitzen im Wasserbade das Krystallwasser nur unvollständig.) Die reine Pyromekonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in grossen farblosen Prismen vom Schmp. 117°. (7 Theile Mekonsäure lieferten 1 Th. chemisch reine Pyromekonsäure.) Sie ist in Wasser schon in der Kälte leicht löslich, ebenso in Alkohol. Aus den heissen Lösungen krystallisirt sie in grossen glänzenden Prismen, besonders schön aus Weingeist. In Aether ist sie ziemlich schwer löslich, sie wird der wässrigen Lösung durch Aether nur langsam entzogen. Ziemlich leicht löst sie sich in Chloroform. Gibt mit Fe^2Cl^6 intensiv blutrothe Färbung. Sie verflüchtigt sich bei längerem Erhitzen auf 100° ohne Rückstand, in geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Wasserdämpfen ist sie nur wenig flüchtig. Sie siedet constant bei 225° (uncorr.); die Dampfdichte liess sich nicht bestimmen. Besitzt nur schwach saure Eigenschaften, färbt Lackmus weinroth. Sie bildet 2 Reihen Salze: neutrale $C^5H^3O^2$ OM und saure $C^5H^3O^2$ OM + $C^5H^3O^2$ OH [5]). Letztere sind Doppelverbindungen, die als Derivate der Dipyromekonsäure bezeichnet werden. Beide Reihen der Salze reagiren alkalisch, sind sehr unbeständig, färben sich am Licht, vertragen nicht Kochen mit Wasser, bräunen sich auch im trocknen Zustande meist schon bei 100° und zersetzen sich bei stärkerem Erhitzen unter schwachem Verpuffen. Durch einen geringen Ueberschuss einer Basis, namentlich eines fixen Alkali's, wird die Pyromekonsäure auch in der Kälte ziemlich rasch zerstört; es entstehen dabei grosse Mengen Ameisensäure. — Pyromekonsaures Kalium, $C^5H^3O^2$ OK. Mischt man höchst concentrirte heisse wässerige Lösungen von Pyromekonsäure (1 Mol.) und überschüssigen Kali (4 Mol.), so scheiden sich beim Abkühlen lange Nadeln des neutralen Kalisalzes aus; wurde aus absolutem

1) Vgl. Gmelin IV, 2180; J. pr. Ch. **99,** 1.

2) Vgl. Gmelin IV, 1420; Compt. rend. **46,** 1154.

3) J. pr. [2] Ch. **19,** 34; 177.

4) Ann. Ch. Ph. **49,** 18.

5) Vgl. Ihlée, Jahresb. f. r. Ch. 1876, 380.

Alkohol umkrystallisirt; ist in reinem Wasser ausserordentlich leicht löslich. Ist die wässrige Lösung der Pyromekonsäure etwas weniger concentrirt, so scheidet sich auf Zusatz von Kali nichts ab; nach längerem Stehen enthält die Flüssigkeit grosse Mengen Ameisensäure. — Dipyromekonsaures Natrium, $C^5H^3O^2$ ONa + $C^5H^3O^2OH$. Eine kalte alkoholische Lösung der Pyromekonsäure wurde mit alkohol. Natron in ungenügender Menge gefällt; weisser krystallinischer Niederschlag. Zu einem andern Theil der Lösung wurde so wenig Natron zugefügt, dass zunächst kein Niederschlag entstand; das allmählig auskrystallisirende Salz war mit jenem identisch. Beim Erhitzen der alkalischen Lösung mit dem Niederschlage färbte sich letzterer gelb und enthielt jetzt etwa 15 % Na (das neutrale Salz verlangt 17,2 %). — Ammonsalz: Uebergiesst man die wässrige Lösung der Säure mit wässrigem Ammoniak, so krystallisirt beim Verdunsten reine Pyromekonsäure. Mischt man die alkoholischen Lösungen beider, so fällt ein Ammonsalz als weisser Niederschlag aus, der beim Kochen unter Verlust des Ammoniaks allmählig wieder in Lösung geht. Filtrirt man den Niederschlag ab und lässt ihn über SO^4H^2 stehen, so ist nach kurzer Zeit alles Ammoniak verschwunden. Auch beim Stehen an der Luft verliert das Salz den grössten Theil des Ammoniaks. — Salze der alkalischen Erden: Die freie Säure gibt mit $CaCl^2$ und $BaCl^2$ erst auf Zusatz von NH^3 Niederschläge, und zwar entstehen mit viel NH^3 die neutralen, mit wenig die sauren Salze. Die sauren Salze lösen sich in wässrigem Ammoniak zunächst auf, aus der klaren Lösung scheiden sich alsbald die neutralen Salze aus, und zwar um so rascher, je concentrirter die Lösungen sind. Die Kalk- und Barytsalze sind in Berührung mit kaltem Wasser beständig, die erhitzten Lösungen dagegen färben sich rasch gelb, und nach kurzem Kochen sind keine Krystalle mehr zu erhalten. Die Barytsalze sind leichter löslich und unbeständiger als die Kalksalze. — Pyromekonsaures Barium, $(C^5H^3O^2)^2O^2Ba + 3H^2O$, krystallisirt aus der stark ammoniakalischen Lösung in seideglänzenden Büscheln aus. In Wasser ziemlich löslich; lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Gibt bei 100° 2 Mol. H^2O ab, bei längerem Erhitzen aber tritt unter Bräunung weiterer Gewichtsverlust ein. Dipyromekonsaures Barium, $(C^5H^3O^2)^2O^2Ba + 2(C^5H^3O^2)OH$. Kleine, gelbliche, gut ausgebildete Prismen. Pyromekonsaures Calcium, $(C^5H^3O^2)^2O^2Ca$ + aq. Voluminöse lange Nadeln, aus heissem Wasser umkrystallisirend. Enthält ca. 30 % H^2O. Dipyromekonsaures Calcium, $(C^5H^3O^2)^2O^2Ca + 2C^5H^3O^2$ OH. Kleine farblose Prismen (wie das Ba-salz). Alle

sauren Salze spalten leicht 1 Mol. Pyromekonsäure ab. Schüttelt man z. B. das in Wasser suspendirte saure Kalksalz mit Aether, so nimmt dieser allmählig erhebliche Mengen Pyromekonsäure auf, während das neutrale Salz unter gleichen Bedingungen keine Spur freier Säure abgibt. Bei 100—150° verlieren alle sauren Salze freie Säure; das Ca-salz spaltet sich glatt in neutrales Salz und in freie Säure. Auch alle übrigen Doppelverbindungen werden leicht in ihre beiden Bestandtheile zerlegt. — Bei Einwirkung von Acetylchlorid auf Pyromekonsäure entsteht Monoacetylpyromekonsäure, $C^5H^3O^2\ OC^2H^3O$. Schöne farblose Prismen, leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich; gibt mit Fe^2Cl^6 keine Färbung. Schmilzt bei 91°. Zerfällt mit Wasser in Pyromekonsäure und Essigsäure. — Salzsäure-Pyromekonsäure, $C^5H^3O^2\ OH\ HCl$. Entsteht leicht beim Einleiten von HCl-gas in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure. (Beim Ueberleiten von HCl über trockene Pyromekonsäure vereinigen sich beide Körper nur spurenweise.) In Aether unlöslich; mit Wasser oder Alkohol zersetzt sie sich in die Componenten. (Die Chloride des Phosphors verkohlen die Pyromekonsäure beim Erwärmen. Mischt man beide in ätherischer Lösung, so scheidet sich, wenn der Aether nicht ganz wasserfrei ist, Salzsäure-Pyromekonsäure aus.) — Fügt man zu einer absolut ätherischen Lösung von Pyromekonsäure Schwefelsäurehydrat, so scheidet sich nach einiger Zeit Schwefelsäure-Pyromekonsäure in Krystallen ab. Bei Anwendung gleicher Moleküle entstehen Nadeln $C^5H^3O^2\ OH\ SO^4H^2$, bei ungenügender Schwefelsäure Prismen $(C^5H^3O^2OH)^2\ SO^4H^2$. Beide schmelzen leicht beim gelinden Erwärmen und erstarren beim Erkalten wieder zu einer weissen Krystallmasse. Mit Wasser zersetzen sie sich sofort in ihre Bestandtheile. — Uebergiesst man Pyromekonsäure mit rauchender Salpetersäure oder erwärmt man mit weniger concentrirter, so tritt äusserst stürmische Reaction ein, wobei die Pyromekonsäure total zerstört wird. Dabei entsteht viel Blausäure und etwas Oxalsäure. Reines Salpetersäurehydrat und feste Pyromekonsäure wirken mit explosionsartiger Heftigkeit auf einander ein. Löst man 2 Th. Pyromekonsäure in 6 Th. Eisessig und setzt unter guter Kühlung allmählig 1—1½ Th. Salpetersäurehydrat zu, so scheiden sich anfangs Krystalle aus, die vielleicht aus Salpetersäure-Pyromekonsäure bestehen. Nach kurzer Zeit beginnt heftige Reaction und beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man Nitropyromekonsäure (nebenbei CNH und $C^2O^4H^2$). Dieselbe erhält man auch bei anhaltendem Zuleiten von salpetriger Säure zu Pyromekonsäure; es entsteht zuerst die Nitroso-

verbindung (s. u.). — Die *Nitropyromekonsäure*, $C^5H^2(NO^2)O^2$ OH, krystallisirt in kleinen hellgelben Prismen, die schon in sehr geringer Menge dem Wasser eine intensiv gelbe Färbung ertheilen. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; durch siedendes wird sie unter lebhafter Gasentwicklung — worunter salpetrige Säure etc. — zersetzt. Auch in kaltem Alkohol löst sie sich nur wenig, leichter in heissem, wird aber auch von diesem Lösungsmittel bei längerem Kochen zerstört. Gut krystallisirt sie aus Eisessig, noch besser aus Aceton. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Chloroform ist sie unlöslich, zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu verpuffen. Die wässrige Lösung färbt sich mit Fe^2Cl^6 blutroth. Ist eine stärkere Säure, als die Pyromekonsäure; bildet nur neutrale Salze. — Natriumsalz, $C^5H^2(NO^2)O^2$ ONa. Die Säure löst sich beim Erwärmen in wässrigem kohlensaurem Natrium auf, und beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz in goldgelben, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Blättchen. Durch überschüssiges Na^2CO^3 oder NaOH wird das Salz schon in der Kälte rasch zersetzt. Dasselbe Salz erhält man durch Fällung aus alkoholischer Lösung; ein Tropfen überschüssiges NaOH verwandelt den gelben Niederschlag alsbald in eine braune schmierige Masse. Wasserfrei. Explodirt beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit; ebenso erfolgt oft Explosion beim Befeuchten mit conc. SO^4H^2. Kaliumsalz, gleichfalls in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, entsteht wie das Natriumsalz und krystallisirt in goldgelben Nadeln. Das Barium- und das Calciumsalz erhält man als krystallinische Niederschläge durch doppelte Umsetzung; ersteres ist schwer, letzteres etwas leichter löslich. Silbersalz, $C^5H^2(NO^2)O^2$ OAg, für die Säure charakteristisch, entsteht direct aus der Säure und $AgNO^3$; bildet orangegelbe, in kaltem Wasser unlösliche Krystallwärzchen. Sehr kleine Mengen der Säure lassen sich durch dasselbe leicht nachweisen. Durch Erwärmen mit Wasser, langsam schon in der Kälte, wird es zersetzt unter Abscheidung von metallischem Silber. Beim Erhitzen explodirt es. — Der Aether liess sich mittelst des Silbersalzes nicht erhalten. Das trockene Salz und C^2H^5J wirken in der Kälte nicht ein; kocht man, so scheidet sich AgJ ab, aber es entweicht N^2O^3. Mit C^2H^5J und C^2H^5OH wurde viel Säure regenerirt, zugleich trat Geruch nach C^2H^5 C^2N auf. — *Salzsaure Amidopyromekonsäure*, $C^5H^2(NH^2)O^2$ OH HCl + H^2O, erhält man bei Reduction der in Wasser suspendirten Nitropyromekonsäure mit Zinn und verdünnter Salzsäure. Krystallisirt aus Wasser, worin sie sehr leicht löslich, in grossen farblosen rhombischen Säulen; luft-

beständig; das H^2O entweicht bei 100°. Ammoniak scheidet aus der Verbindung die Amidopyromekonsäure $C^5H^2(NH^2)O^2$ OH ab. Ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich; krystallisirt in zolllangen Nadeln. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Gibt mit Fe^2Cl^6 eine prächtige indigblaue Färbung, die auf Zusatz von mehr F^2Cl^6 in grün und schliesslich in blutroth übergeht. $AgNO^3$ gibt schon in der Kälte metallisches Silber. Auch durch fixe Alkalien wird die Base rasch zerstört, gegen siedendes Wasser ist sie beständig. Das Platindoppelsalz ist leicht löslich. — *Nitrosodipyromekonsäure,* $C^6H^2(NO)O^2OH + C^6H^3O^2OH$, entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung der Pyromekonsäure als schön citronengelber, krystallinischer Niederschlag. Es entsteht in der Regel ein Gemenge der Nitrosoverbindung und der Nitropyromekonsäure. Rein erhält man die Nitrosoverbindung auf folgende Weise: In absoluten Aether wird unter Abkühlung sehr wenig salpetrige Säure eingeleitet und dann eine kleine Menge höchst fein gepulverte Pyromekonsäure eingetragen. Man schüttelt rasch einige Male um, lässt die etwa ungelöst gebliebene Pyromekonsäure sich absetzen und decantirt die klare Lösung. Nach wenigen Augenblicken beginnt die Abscheidung der Nitrosoverbindung. Diese ist eine höchst unbeständige Verbindung. In reinem Zustande geruchlos, nimmt sie bald Geruch nach Blausäure an. Am Licht färbt sie sich dunkler, bei Lichtabschluss ist sie haltbar. Gibt bei vorsichtigem Erhitzen zunächst etwas Pyromekonsäure ab und schon bei wenig über 100° zersetzt sie sich vollständig. Mit conc. SO^4H^2 erzeugt sie eine braunrothe Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. Sie lässt sich nicht umkrystallisiren; diejenigen Flüssigkeiten, welche sie lösen, zersetzen sie auch. Alkohol zerlegt (bei gelindem Erwärmen) die Verbindung in ihre beiden Bestandtheile, von denen nur die Pyromekonsäure krystallisirt. Wasser löst ebenfalls erst beim Erwärmen; dampft man die wässrige Lösung ein, wobei N^2O^3, CNH, CO^2 und andere Gase entweichen, so erhält man neben viel schmierigen Zersetzungsproducten und einigen Krystallen von Pyromekonsäure einen neuen Körper, $C^5H^4NO^3$ OH + $C^5H^3O^2$ OH (s. u.). Glatt erhält man diesen Körper bei Zuhülfenahme eines Reductionsmittels, z. B. schwefliger Säure. In wässriger Lösung bildet sich die Nitrosodipyromekonsäure durch Einleiten von salpetriger Säure nur bei guter Abkühlung in geringer Menge und wird rasch wieder zerstört; mit NO^2K und SO^4H^2 liess sie sich überhaupt nicht erhalten. Die Nitrosopyromekonsäure scheint nicht zu krystallisiren.

Löst man die rohe Nitrosodipyromekonsäure in gelinde erwärmtem absolutem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten zuweilen schöne voluminöse Nadeln aus, welche aber zusehends in die Prismen der Nitropyromekonsäure übergehen. Ost glaubt die Nadeln als Nitrodipyromekonsäure ansprechen zu dürfen. — Die Doppelverbindung $C^5H^4NO^3$ OH + $C^5H^3O^2$ OH krystallisirt aus heissem Wasser in scharf ausgebildeten, spitzwinkeligen monoklinen Tafeln mit vorwaltender rhombischer Geradendfläche. In kaltem Wasser ist er ziemlich schwer löslich. Kocht man diese Doppelverbindung mit Chloroform, so geht die Pyromekonsäure in Lösung und die reine Oxypyromekazonsäure [1]) bleibt zurück. Ebenso verläuft die Spaltung beim Erhitzen auf 120°, wobei die Pyromekonsäure sich verflüchtigt. — Die *Oxypyromekazonsäure* krystallisirt aus Wasser in der Regel in weissen Nadeln mit 1 H^2O, häufig auch wasserfrei in kurzen dicken Prismen, selten in voluminösen Nadeln mit 2 H^2O. Sie ist in heissem Wasser leicht, auch in kaltem und in Alkohol nicht sehr schwer löslich, unlöslich in Aether und Chloroform. Sie ist eine einbasische Säure und bildet neben den neutralen noch saure Salze; sie zersetzt kohlensaure Salze leicht. Durch überschüssige Alkalien und Basen überhaupt wird sie rasch zerstört; dieselben erzeugen bei Zutritt von Sauerstoff meist schöne blaue Niederschläge, die sehr unbeständig sind. Fe^2Cl^6 färbt schmutzig violett; $AgNO^3$ scheidet momentan Silber ab. Auch gegen andere Oxydationsmittel, namentlich NO^2H und NO^3H, ist die Säure sehr unbeständig. Gegen Säuren, z. B. HCl, ist sie beständiger. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, ihre Salze verpuffen. Mit Pyromekonsäure bildet sie wieder die Doppelverbindung. Sie ist keine Nitrosoverbindung und gibt nicht die Liebermann'sche Reaction. — Saures Natriumsalz: $C^5H^4NO^3$ ONa + $C^5H^4NO^3$OH. Mit Na^2CO^3 erhalten; ist in kaltem Wasser schwer löslich und bildet einen aus feinen Nädelchen bestehenden Krystallbrei. Das in alkoholischer Lösung mit wenig NaOH gefällte Salz färbt sich mit mehr Natron intensiv blau, wird aber von Wasser farblos gelöst. Das neutrale Natriumsalz scheint nicht zu krystallisiren. Saures Kaliumsalz: grosse wasserfreie Prismen. Neutrales Calciumsalz: $(C^5H^4NO^3)^2O^2Ca$, fällt aus den Lösungen beider Natriumsalze als weisser amorpher Niederschlag, der beim Erhitzen krystallinisch wird. In Wasser sehr wenig löslich. Ist bei Luftabschluss gegen NH^3 beständig; bei Luftzutritt färbt er sich damit allmählig blau. Bariumsalz,

1) Ursprünglish als Hydronitrosopyromekonsäure bezeichnet.

analog; sehr unbeständig. Das saure Thalliumsalz (aus dem Natriumsalz erhalten) krystallisirt in schwer löslichen, wasserfreien, farblosen Nadeln. Löst man die Oxypyromekazonsäure unter gelindem Erwärmen in conc. HCl, so krystallisirt beim Erkalten die Salzsäure-Oxypyromekazonsäure, $C^5H^4NO^3$ OH + HCl, in harten Krusten. Wasser zerlegt die Verbindung. Jodwasserstoff liefert analoge Verbindung. — *Pyromekazonsäure*, $C^5H^4NO^2$ OH (mit der Amidopyromekonsäure isomer). Entsteht bei Behandlung der vorigen Säure mit Zinn und Salzsäure in der Wärme. Verdampft man (nach Entfernung des Zinns) die Lösung auf ein kleines Volum, so krystallisirt Salzsäure-Pyromekazonsäure. Wird diese mit Wasser zersetzt und zur Trockne verdampft, so geht HCl grösstentheils fort und es bleibt Pyromekazonsäure zurück. Krystallisirt aus heissem Wasser in glimmerartigen, sehr schön ausgebildeten rechtwinkligen Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich; wasserfrei. Alkohol löst sie sehr wenig, Aether gar nicht. $AgNO^3$ gibt sofort metallisches Silber; Fe^2Cl^6 gibt indigblaue Färbung. Beim Erhitzen sublimirt sie nur zum Theil unverändert. Sie besitzt entschieden saure Eigenschaften, löst sich in Alkalien und treibt CO^2 aus. Die Salze werden durch den Sauerstoff der Luft äusserst leicht oxydirt; es entstehen dieselben blauen und violetten Körper, wie bei der Oxysäure. Sie löst sich auch leicht in Säuren und bildet damit gut krystallisirende Verbindungen. Salzsäure-Pyromekazonsäure, $C^5H^4NO^2$ OH + HCl + H^2O, krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, durch Wasser sofort zerlegbar. — Lässt man die rohe Nitroso-Dipyromekonsäure einige Monate in verschlossenem Gefässe stehen und verarbeitet sie dann mittelst schwefliger Säure auf Oxypyromekazonsäure, so entsteht nebenbei ein aus heissem Wasser in kleinen farblosen Nadeln krystallisirender Körper; sehr schwer löslich, von sauren Eigenschaften; vielleicht der Oxypyromekazonsäure isomer.

ALKALOIDE.

Allgemeines. F. W. Clarke[1]) bestimmte folgende *specif. Gewichte:* Strychnin 1,359 bei 18°; Strychninchloroplatinat 1,779 bei 13,5°; Berberinchlorhydrat 1,397 bei 19,4°; Berberinchloroplatinat 1,759 bei 19°; Aethylaminchloroplatinat, gut krystallisirt, 2,255 bei 19°; 2,250 bei 19,3°. — — Watson Smith[2]) beschreibt die

1) Berl. Ber. **12**, 1389. 2) Berl. Ber. **12**, 1422.

Reactionen bei Einwirkung von *Antimontrichlorid auf die Alkaloïde*. — — *Chlorzink* als Reagens auf *Alkaloïde, Glycoside etc.* A. Jorissen[1]). — — Georg Fraude[2]) *Ueberchlorsäure*, ein neues Reagens *auf Alkaloïde*. — — Alkaloïdreactionen nach Lindo's Methode[3]). — — A. Lösch[4]) *Quantitative Bestimmung* von Alkaloïden in Pflanzen. — — H. Parsons[5]), *Trennung und Erkennung* der Alkaloïde. — — B. W. Dwars[6]), Trennung des *Chinins von Strychnin.*

Alkaloïde des Opiums und der Strychnosarten. E. Mylius[7]) Opiumprüfung. — — Petit[8]), Prüfung des Opium's auf seinen Morphingehalt. — — Neue *Reactionen auf Morphin.* A. Jorissen[9]). — — Van der Burg[10]), *Löslichkeit des Morphins* in reinem und alkoholhaltigem Chloroform. Ist in reinem Chloroform so gut als unlöslich (1:15000); in Chloroform mit 10 % Alkohol 1:150. — — *Reaction auf Papaverin.* Mit etwas H^2SO^4 bis zur Lösung alsdann mit arsensaurem Natrium erwärmt, liefert Papaverin, eine kirschrothe Lösung, welche beim Steigern der Temperatur bis Schwefelsäuredämpfe weg gehen ins Blauviolette übergeht. Wird dieselbe verdünnt und mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, so dunkelt die Flüssigkeit schnell und wird fast schwarz. — — *Codeïn* mit H^2SO^4 und Na^3AsO^4 behandelt gibt eine tiefblaue Lösung, nach Verdünnung mit Wasser und Natronzusatz orange werdend J. Tattersall[11]). — — *Strychnin*, Einwirkung von Barytwasser (H. Gal und A. Etard[12]). — — H. Ranke[13]), Nachweisbarkeit von Strychnin in verwesenden Cadavern. — — W. T. Sedgwick[14]), Zum Nachweis des Strychnins; Vergleich mit Eupatorin.

Chinaalkaloïde. Ueber den Zustand, in welchem sich die Alkaloïde in den *indischen Chinarinden* befinden (De Vry[15])). — —

1) Bull. Acad. Belg. [2] **48,** 359.
2) Berl. Ber. **12,** 1558.
3) Ph. Z. Russl. **18,** 586. Merkwürdigerweise gehören auch Betulin, Cumarin und Phloridzin zu den Alkaloïden.
4) Ph. Z. Russl. **18,** 545; C.Bl. 1879, 812; 826.
5) Arch. Ph. [3] **15,** 260 aus New remedies **8,** 153.
6) Arch. Ph. [3] **15,** 463.
7) Arch. Ph. [3] **15,** 310.
8) Arch. Ph. [3] **14,** 468 aus Rep. d. Pharm. 1879, 101.
9) Bull. Acad. Belg. [2] **48,** 526.
10) Ph. Z. Russl. **18,** 745.
11) Ch. News **40,** 126; Ph. Z. Russl. **18,** 721.
12) Bull. soc. chim **31,** 98; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 492.
13) Vischows Archiv **75,** 1; Z. anal. Ch. **18,** 635. In Gemeinschaft mit L. A. Buchner, Wislicenus und v. Gorup-Besanez.
14) Amer. Ch. J. **1,** 369, 370.
15) Ph. Z. Russl. **18,** 204 aus Ztschr. d. öst. Apoth. Vereins; Arch. Ph. [3] **14,** 269 aus Journ. de Pharm. et de Chimie [4] **28,** 324.

Bestimmung der Alkaloïde in den *Chinariden* (Ed. Johanson [1])). — — *Prüfung des Chinins* auf fremde Alkaloïde (Jobst [2])). — — *Chinetum (Quinetum).* (De Vry [3])) Gemenge von Alkaloïden aus der Rinde vom Stamm der China succirubra. Hauptbestandtheile: Cinchonidin, Chinin, Cinchonin, ein amorphes Alkaloïd (Chinoïdin Sertürner's) und Spuren von Chinidin und Chinamin. Cinchonidin prädominirt. — — B. W. Dwars [4]), Einiges über die *Jodosulfate der Chinaalkaloïde.*

Zd. H. Skraup [5]) discutirt die *Constitution der Chinabasen.* Er gibt dem Cinchonin und Cinchonidin die Constitution $C^9H^6N_C^9H^{13}N_OCH^3$, und nimmt an, die Verschiedenheit derselben beruhe auf Ortsisomerie. Chinin sei $C^9H^4N(OH)(CH^3)_C^9H^{13}N_OCH^3$, oder $C^9H^5NOCH^3_C^{10}H^{15}N_OH$ oder endlich $C^9H^5NCH^3_C^9H^{12}N(OH)(OCH^3)$. — Bei Einwirkung von *Bromwasserstoffsäure auf Cinchonin* [6]) tritt Brommethyl nur in Spuren aus und es entsteht $C^{19}H^{25}N^2OBr^3$, das mit Ammoniak eine bromhaltige Base $C^{19}H^{23}N^2OBr$ liefert. Erste Verbindung ist das saure bromwasserstoffsaure Salz. Die bromhaltige Base tauscht ihr Brom nicht mit Ammoniak, wohl aber mit Silberoxyd aus. (Die Bromverbindung gibt auch mit Silbernitrat behandelt, das Brom zum grössten Theil, doch auch nach längerm Erhitzen nicht vollständig ab). Bei der Einwirkung von Ag^2O entsteht ein in Wasser löslicher, sehr stark alkalischer Körper, sehr leicht zersetzlich. Skr. glaubt, dass bei der Einwirkung von HBr, resp. HCl das Methyl der Methoxylgruppen, unter gleichzeitiger Bildung von Hydroxyl einer- und Methylhaloïd andrerseits abgetrennt, letzteres aber von dem Cinchoninrest, dessen Natur als tertiäre Base weiter nicht verändert wurde, addirt und eine quaternäre Base geschaffen wird. — Genau so sind die Verhältnisse beim *Chinin,* dessen bromhaltige Derivate schwieriger rein darzustellen sind, aber ebenso mit Silberoxyd ein stark alkalisch reagirendes, leicht zersetzliches Derivat liefern. — Ausser der seit längerer Zeit bekannten Verbindung von Chinin mit Silbernitrat, $C^{20}H^{24}N^2O^2$ $AgNO^3$ oder nach Skr. $C^{20}H^{23}N^2O^2Ag$ HNO^3, gelang es eine entsprechende Kupferessigsäureverbindung $C^{20}H^{23}N^2O$ OCu $C^2H^3O^2$ und das freie Chininsilber $C^{20}H^{23}N^2OAg$ darzustellen. — Bei gleich-

1) Ph. Z. Russl. **18,** 97; 129.
2) Arch. Ph. [3] **15,** 260 aus Pharm. Post. **12,** 53.
3) Ph. Z. Russl. **18,** 396; C.Bl. 1879, 360 aus Journ. d. Pharm. et de Chim. [4] **29,** 330.
4) Arch. Ph. [3] **14,** 329.
5) Berl. Ber. **12,** 1107; Wien. Anz. 1879, 182.
6) Vgl. Zorn, Jahresber. f. r. Ch. 1874, 504.

zeitiger Einwirkung von KOH und C^2H^5J auf Cinchonidin wurde die Verbindung $C^{19}H^{22}N^2O$ C^2H^5J (Claus [1])) erhalten. Aus Chinin entstand eine Bijodäthylverbindung $C^{20}H^{24}N^2O^2(C^2H^5J)^2$ $3H^2O$, die prachtvoll goldgelbe, tafelförmige Krystalle darstellt. — Zd. H. Skraup [2]), *Oxydationsproducte der Chinabasen*. Die bei Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Cinchinon entstehende Carboxycinchoninsäure (Caventou und Willm) ist, wie Weidel annahm, Cinchoninsäure. Skr. fand die caffeïnartig krystallisirende Säure wasserhaltig, vielleicht $C^{10}H^7NO^2$ H^2O; das Wasser entweicht an trockner Luft theilweise. Die Säure verflüchtigt, sich in ganz minimaler Quantität erhitzt, anscheinend unverändert, nicht aber, wenn ihr Gewicht auch nur einige Milligramme beträgt. Der Schmelzpunkt der Cinchoninsäure liegt bei 256° (uncorr.). Sie erweicht bei 245°, färbt sich dunkel, schmilzt endlich plötzlich und erstarrt beim Abkühlen zur dunkeln krystallinischen Masse. Salzsaures Salz: sternförmig gruppirte Nadeln; liefert mit Wasser oder schon beim Trocknen auf dem Wasserbade wieder Cinchoninsäure. Der Methyläther, aus Silbersalz und Jodmethyl, ist in Aether und Alkohol ziemlich leicht löslich, wird aber nur überaus schwierig krystallisirt erhalten. Er ist (in nicht ganz reinem Zustande) lebhaft roth gefärbt, wie Nitroprussidnatrium, löst sich mit weit weniger intensiver Farbe und bildet lange Prismen. Bezüglich der Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure bestätigt Skr. die Angaben von Königs. — Cinchonidin, ebenso die aus einem »Homocinchonidinsulfat« des Handels gewonnene Base liefern gleichfalls Cinchoninsäure; diese wird auch durch Oxydation des Cinchotenin's und Cinchotenidins erhalten, bei welch letzteren 2 Körpern eine Kohlensäureentwicklung nicht statthat, die beim Cinchonidin geradeso wie beim Cinchonin eintritt. (Unter den bei Oxydation des Cinchonin's und seiner Isomeren mit Chromsäure erhaltenen Producten liess sich Cinchotenin nicht auffinden. Bei der Oxydation aller vier genannter Basen entstanden flüchtige Producte saurer Natur). — Chinin und Conchinin liefern mit Chromsäure neben mit Wasserdampf übergehenden Säuren je eine nicht flüchtige Säure in ganz beträchtlicher Menge, die von der Cinchoninsäure bestimmt verschieden sind.

J. J. Dobbie und W. Ramsay [3]) erhielten durch *Oxydation von Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin* mittelst übermangan-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 487.
2) Berl. Ber. 12, 230.
3) Ch. Soc. J. April 1879, 189.

sauren Kaliums dieselbe Säure welche denselben früher durch Oxydation von Chinin resultirte. Dieselbe entspricht der Formel $C^8H^5NO^6 + 1^1/_2 H^2O$, und ist wahrscheinlich *Tricarbopyridensäure*. Dieselbe krystallisirt in wohlausgebildeten, farblosen Tafeln, welche bei 200° schwarz werden und bei 256° Zersetzung erleiden. Die Natrium- und Kaliumsalze sind sehr zerfliesslich. Wird die durch NH^3 neutralisirte Säure mit $AgNO^3$ gefällt, so resultirt ein Silbersalz 3 Atome Silber enthaltend, als käsiger weisser Niederschlag. Ist die Lösung schwach sauer, so krystallisiren Nadelbüscheln mit 2 Atome Ag, während heisse salpetersaure Lösungen der Säure schwach gelbliche Prismen des Monosalzes liefern. Die Calcium-, Barium- und Strontiumsalze sind unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser. Aus letzterer Lösung krystallisiren dieselben in dünnen Blättchen. Blei-, Zink- und Kupfersalze werden ebenfalls hergestellt. Der Aethyläther der Säure ist krystallisirbar.

Chinin (Zd. H. Skraup [1])). Formel, $C^{20}H^{24}N^2O^2$. Platinsalz: $C^{20}H^{24}N^2O^2 (HCl)^2 PtCl^4 + H^2O$. Verliert sein Krystallwasser zwischen 100 und 105°; doch scheint dabei Zersetzung einzutreten. Besser ist es bei 98° zu trocknen. — *Bei Oxydation des Chinins* mit $K^2Mn^2O^8$ entsteht neben Ameisensäure das Chitenin, $C^{19}H^{22}N^2O^4 + 4H^2O$. Weisse Prismen, in kaltem Wasser sehr schwer, so gut wie nicht in absolutem Alkohol und Aether, am besten in heissem, verdünntem Weingeist löslich. Verdünnte Alkalien und Säuren lösen sie mit Leichtigkeit, schwieriger Ammoniak. Die sehr verdünnte Schwefelsäurelösung, sowie auch die wässerig-alkoholische besitzen blaue Fluorescenz. Aus der alkalischen Lösung wird es durch die CO^2 der Luft allmählich abgeschieden. Die wässrige Lösung wird nur von Kupfer- und Silbersalzen gefällt, beide Niederschläge sind krystallinisch, der erste weiss und beständig, der zweite lichtgrünlichblau. Gibt mit Chlorwasser und NH^3 die Chininreaction; ist links drehend: $(\alpha)_D = -142{,}7°$. Rhombisch: Krystallbeschreibung von v. Lang. Schmilzt unter vorangehender Zersetzung bei 292° (uncorr.). Ist mit Kerner's Dihydroxylchinin [2]) identisch. Das Krystallwasser entweicht bei 110°; bei höherer Temperatur tritt leicht Zersetzung ein. In wasserfreiem Zustand ist es ziemlich hygroskopisch — Platindoppelsalz: $C^{19}H^{22}N^2O^4 (HCl)^2 PtCl^4 + 3H^2O$; fällt aus der salzsauren Lösung in der Kälte weisslichgelb, der Niederschlag schmilzt beim Erwärmen und

1) Ann. Ch. **199**, 344; Berl. Ber. **12**, 1104; Wien. Anz. 1879, 178.

2) Zeitschr. f. Ch. 1869, 593.

löst sich, dann krystallisiren orangegelbe Blätter und tafelförmige Krystalle. Letztere rhombisch (v. Lang). Beim Trocknen wird die Verbindung lebhaft orangeroth gefärbt und decrepitirt dann beim Erhitzen stark. Löst man 1 Mol. Chitenin in 1/2 Mol. verdünnter Schwefelsäure, so krystallisirt zuerst Chitenin und es hinterbleibt eine Lösung des sauren Sulfates $(C^{19}H^{22}N^2O^4)^3 (H^2SO^4)^2 + 15H^2O$. In Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich; krystallisirt in Prismen. (Wird das Salz mit etwas verdünnter Schwefelsäure gelöst, am Wasserbad eingedampft und dann auf etwa 110° erhitzt, so resultirt eine Schmelze in der Chitenicin enthalten ist. Röthlichbrauner, in Wasser sehr leicht löslicher Körper.) — Chiteninsilber, $C^{19}H^{21}N^2O^4Ag$, zarte, blendendweisse Fäden. Chiteninkupfer liess sich nicht rein erhalten; es zersetzt sich fortwährend, CuO fällt aus, Chitenin wird frei, fällt neues Kupfersalz aus etc. — Oxydirt man Chinin mit Chromsäuremischung, so entsteht Chininsäure, $C^{11}H^9NO^3$. Krystallisirt in Prismen, wasserfrei. Silbersalz: $C^{11}H^8NO^3Ag$, schwer löslich. Das Kalk- und Barytsalz sind ziemlich leicht löslich, weniger das Kupfersalz.

Chinin-Oxydation. Bildung von Cinchomeronsäure und Identität dieser mit Pyridindicarbonsäure (H. Weidel und M. v. Schmidt [1]). Bei Einwirkung von Salpetersäure entsteht nur eine Säure, die Cinchomeronsäure [2]), deren Formel aber $C^7H^5NO^4$ und welche als Pyridindicarbonsäure anzusprechen ist. Schmp. 249—251°. Saures Natriumsalz $C^7H^4NaNO^4$: kleine, anscheinend prismatische Krystalle, die aus der Mutterlauge genommen rasch opak wurden. In Wasser sehr leicht, in Alkohol nur schwierig löslich. Wasserfrei. Neutrales Natriumsalz: $C^7H^3Na^2NO^4$, kleine glänzende Krystalle, die sich in Wasser und auch in Alkohol ziemlich leicht lösen und 2 Mol. H^2O enthalten, das sie bei 110° verlieren. Neutrales Calciumsalz: $C^7H^3CaNO^4$ $3H^2O$.

Die Formel der Cinchonsäure [2]) ist wohl $C^7H^6O^5$ $1/2H^2O$, die Pyrocinchonsäure wäre $C^6H^6O^3$, was durch die Dampfdichtebestimmung controlirt wurde. Diese Pyrocinchonsäure schmilzt bei 90°; Sdp. 212—215°. Die Cinchoninsäure (Chinolinmonocarbonsäure; Königs siehe pag. 538) liefert bei Oxydation wohl zuerst die Chinolsäure und aus dieser entsteht dann die Cinchomeronsäure (Pyridindicarbonsäure). Chinolsäure wurde durch Salpetersäure in die Cinchomeronsäure übergeführt.

---

1) Berl. Ber. 12, 1146; Wien. Anz. 2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1874, 492, 1879, 132.

Chinin, Oxydation (S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[1]). Bei Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht neben Ammoniak und Oxalsäure Pyridintricarbonsäure (Tricarbopyridensäure) $C^8H^5NO^6$ [$C^5H^2N(COOH)^3$]. Durchsichtige Krystalle, welche bei auffallendem Licht schwach grünlich gefärbt sind, bei 100° zu verwittern beginnen, über 190° allmählich schwarz werden und bei ca. 244° (uncorr.) schmelzen. Dabei entsteht CO^2 und wohl auch H^2O. Die Säure löst sich ziemlich leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, fast nicht in Aether und Benzol. Mit Eisenoxydulsalzen gibt sie eine schwachrothe Färbung. Sie enthält $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, das bei 120° rasch entweicht. Bariumsalz, $C^8H^2ba^3NO^6$, fast unlöslich in Wasser; verwandelt sich beim Erhitzen unter Wasser in kleine Nadeln. Calciumsalz, $C^8H^2ca^3NO^6$, schwer löslich in Wasser; kleine concentrisch gruppirte Nadeln. Neutrales Silbersalz, $C^8H^2Ag^3NO^6$, wird aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure anscheinend amorph gefällt. Saures Salz, $C^8H^3Ag^2NO^6$, wird durch Fällen der Säurelösung als amorpher, später krystallinisch werdender Niederschlag erhalten. Kaliumsalz, $C^8H^2K^3NO^6$, durch Alkohol fällbar: weisse, stark glänzende Blättchen. Kupfersalz hellblauer amorpher, Bleisalz weisser Niederschlag. Beim Erhitzen der Pyridintricarbonsäure auf 185—190° entsteht eine bei 254° schmelzende Pyridindicarbonsäure (Dicarbopyridinsäure); sie gibt mit essigsaurem Kupfer in der Hitze einen Niederschlag, der beim Erkalten wieder verschwindet. Diese Pyridindicarbonsäure zersetzt sich beim Schmelzen weiter und liefert neben andern Producten eine Pyridinmonocarbonsäure (Monocarbopyridinsäure). — *Chinidin (Conchinin* Hesse) und *Cinchonin* scheinen bei Oxydation die gleiche Säure zu liefern.

Chinin. Die von Wischnegradsky und A. Butlerow[2]) erhaltene »flüchtige Base« hat nach der neueren Mittheilung[3]) die Zusammensetzung $C^{10}H^9NO$. Sdp. 280°; theilweise Zersetzung. Die reine Base ist eine Flüssigkeit, die dem Chinolin ähnelt, jedoch angenehmer riecht. Beim Stehen an der Luft färbt sie sich gelb; in Wasser ist sie, wenn auch nicht besonders, löslich; in Aether löst sie sich. Die Lösungen der Base und ihrer Salze besitzen ziemlich stark ausgeprägte blaue Fluorescenz. Das Chloroplatinat, $(C^{10}H^9NO\ HCl)^2\ PtCl^4$, krystallisirt aus der siedenden wässrigen Lösung in schönen, orangefarbigen Nadeln. Die Salze der Mineral-

1) Berl. Ber. **12**, 158; 748 Anm.; 1287. 3) Berl. Ber. **12**, 2093.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 490.

säuren sind, obgleich sie krystallisiren, äusserst leicht in Wasser löslich. Das Pikrat ist sehr schwer löslich; kleine gelbe Nadeln. Oxalat: dünne, seideglänzende Nadeln, ziemlich schwer in Wasser und Alkohol löslich.

Fletche [1]), *Chininwismuthjodid*, $C^{20}H^{24}N^2O^2$ $HJ(BiJ^3)^2$. — — Th. Hjortdahl [2]) hat das saure *Seleniat* des *Chinins* neu dargestellt und analysirt. — — *Arsenigsaures Chinin.* (O. Adler; R. Hercher; J. Klein [3])). Das krystallisirte Salz ist $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^3$ $AsO^3H^3 + 4H^2O$; gibt bei 120° alles Wasser ab. Das amorphe Salz scheint 8 Mol. H^2O zu enthalten. Bezüglich des Näheren sei auf das Original verwiesen. — — Darstellung des zweibasischen *Chinincitrates* (F. Dotto-Scribani [4])). — — Nach K. F. Mandelin [5]) bildet Chinin mit Citronensäure drei Salze; $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2$ $C^6H^8O^7$ (Wittstein); $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^3$ $(C^6H^8O^7)^3$ und $(C^{20}H^{24}N^2O^2)C^6H^8O^7$. Das Krystallwasser ist so lose gebunden, dass es schon über SO^4H^2 ganz oder theilweise entweicht. — — B. W. Dwars [6]), *Bestimmung von Chinin* in einigen Salzen. — Chininsulfat verliert all sein Krystallwasser bei 114°. — — Langbeck [7]), Alleinbestimmung des Chinins in Chinarinden.

Zd. H. Skraup [8]) theilt jetzt Ausführlicheres mit bezüglich des *Cinchonins* und bezüglich des beigemengten *Cinchotins*. *Cinchonin*: $C^{19}H^{22}N^2O$. Schmp. 260° uncorr., 268,8° corr.; erstarrt zwischen 250—209°. Das aus nicht zu concentrirter Salzlösung frisch mit Ammoniak gefällte Alkaloïd wird beim Schütteln mit Aether leicht aufgenommen, bei einigem Stehen erst theilweise wieder abgesetzt. Platindoppelsalz: $C^{19}H^{22}N^2O\,(HCl)^2PtCl^4$, wasserfrei. Mattgelber Niederschlag, nach einigem Stehen, rascher beim Erhitzen krystallinisch. Krystallisirt aus der Lösung in orangegelben, goldglänzenden, dünnen grossen Blättern von unregelmässiger Form oder in harten, mattgelben, wenig glänzenden grossen Rosetten. Zersetzt sich beim Erhitzen im geschlossenen Gefäss nahezu ohne Kohleabscheidung. Neutrales Sulfat: $(C^{19}H^{22}N^2O)^2$ $H^2SO^4 + 2H^2O$. Dicke Prismen. Schmp. 196° (uncorr.). Das getrocknete Sulfat ist äusserst hygroskopisch. Neutrales Chlorhydrat: blendend weisse Prismen,

1) Arch. Ph. [3] **14**, 77 aus Pharm. Journ. and. Trans. Sept. 1878.
2) Berl. Ber. **12**, 1730.
3) Arch. Ph. [3] **14**, 43. Bericht über Preisfragen.
4) Gaz. ch. it. **9**, 283.
5) Arch. Ph. [3] **14**, 126; Ph. Z. Russl. **18**, 744.
6) Arch. Ph. [3] **14**, 149.
7) Arch. Ph. [3] **14**, 181 aus Corr. Bl. d. Ver. anal. Chem. 1878, Nr. 10.
8) Ann. Ch. **197**, 352; Wien. Ber. **78**, II. 505; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 489; 490.

$C^{19}H^{22}N^{2}O$ HCl + $2H^{2}O$. Neutrales Jodhydrat: $C^{19}H^{22}N^{2}O$ HJ + $H^{2}O$, kaum merklich gelb gefärbte Nädelchen. — Das *Cinchotin*, $C^{19}H^{24}N^{2}O$, stellt äusserst feine Prismen oder Schüppchen dar; nur bei sehr langsamer Verdunstung der alkoh. Lösung wurden einige Millimeter lange, concentrisch gruppirte Krystalle erhalten. Schmp. 268° uncorr., 277,3° corr.; wasserfrei. Sulfat: $(C^{19}H^{24}N^{2}O)^{2}$ $H^{2}SO^{4}$ + $12H^{2}O$ (?). Dünne spröde Prismen, in der Regel zugespitzt und concentrisch vereinigt. Zeigt in saurer Lösung keine Fluorescenz. (Mit etwas Schwefelsäure einige Zeit auf 100—110° erhitzt, liefert es eine röthliche, gut wasserlösliche Schmelze, die mit NH^{3} einen schwach gelblichen Niederschlag liefert. Dieser wurde von Aether vollkommen aufgenommen und hinterblieb beim Verdunsten als schwach gelbes Oel, das auch nach mehrwöchentlichem Stehen nicht krystallisirte, aber vollkommen fest wurde. Es ist somit dem Cinchonicin ganz ähnlich und dürfte in demselben auch stets mitenthalten gewesen sein.) Das wasserfreie Cinchotinsulfat ist äusserst hygroskopisch und zieht 2 Mol. $H^{2}O$ an. Platindoppelsalz: $C^{19}H^{24}N^{2}O$ $(HCl)^{2}$ $PtCl^{4}$, orangerothe, körnige Krystalle. — — Sättigt man nach M. Fileti [1]) eine salzsaure Lösung von *Cinchonin* mit *Chlorgas* und setzt sie dem Sonnenlicht aus, so scheidet sich eine weisse oder schwach gelblich gefärbte Substanz aus, vielleicht das salzsaure Salz eines Additionsproductes des Bichlorcinchonins mit Chlor: $C^{19}H^{20}Cl^{2}N^{2}OCl^{6}$ HCl. Erhitzt man Cinchonin mit *Brom* und Wasser auf 150°, so entsteht Kohlensäure, Bromammonium, Perbromäthan ($C^{2}Br^{6}$) und ein Perbromanthracen, $C^{14}Br^{10}$. Gelbe Krystalle, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich; wird nur von heissem Chloroform reichlich aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Zur völligen Reinigung wurde es im CO^{2}-strom umsublimirt. Es wurde so in gelben, stark glänzenden Blättchen erhalten.

O. Hesse [2]), über Conchininsulfat.

Das bei der Oxydation von Cinchonin mit $K^{2}Mn^{2}O^{8}$ neben Ameisensäure entstehende *Cinchotenin* bespricht Zd. H. Skraup [3]) näher. Weisse Nadeln, $C^{18}H^{20}N^{2}O^{3}$ (mit 3—3½ Mol. $H^{2}O$), meist concentrisch gruppirt oder in blätterförmigen Aggregaten. Schmp. 197—198° (corr.); bei 180° tritt Sinterung ein; scheint sich zu zersetzen. In heissem und kaltem Wasser ziemlich leicht lös-

1) Berl. Ber. **12**, 423; Gaz. ch. it. **9**, 67.
2) Berl. Ber. **12**, 425; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 491.
3) Ann. Ch. **197**, 374; Wien. Ber. **78**, II. 527; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 530.

lich, sehr schwer in nahezu absolutem Alkohol, am besten in wässrigem Alkohol. Durch Bleizucker wird die wässrige Cinchoteninlösung gar nicht, von Bleiessig schwach gefällt, Kupfersulfat fällt besonders beim Kochen einen weisslich-blaugrünen Niederschlag, ebenso gibt Silbernitrat eine in der Hitze sich schwärzende Fällung. Conc. SO^4H^2 löst die feste Substanz schon in der Kälte ohne Farbenänderung, beim Kochen färbt sie sich gelb, endlich braunroth. NO^3H erzeugt keinerlei Farbenreaction. $K^2Mn^2O^8$ verändert es in der Kälte nicht, leicht jedoch beim Kochen. Mit Natriumamalgam erwärmt, absorbirt es Wasserstoff. Platindoppelsalz: $C^{18}H^{20}N^2O^3$ 2HCl $PtCl^4$, grosse orangegelbe Prismen; in der Kälte nur mikroskopische Krystallisationen.

Zd. H. Skraup [1]). Bei *Oxydation des Cinchonins* mit Chromsäure entsteht Cinchoninsäure, dann eine syrupöse Säure, endlich CO^2 und CH^2O^2. Saure Salze der Cinchoninsäure konnte Skr. nicht erhalten. Durch Chromsäure wird die Cinchoninsäure sehr schwierig weiter oxydirt, weit leichter von Kaliumpermanganat. Es entsteht dabei nur Oxycinchomeronsäure (neben etwas $C^2O^4H^2$). Früher glaubte Skraup [2]) auch Cinchomeronsäure erhalten zu haben. Letztere ist Pyridintricarbonsäure, $C^8H^5NO^6$, identisch mit der von Hoogewerff und van Dorp aus Chinin erhaltenen Säure. Sie vermag alle 3 Reihen von Salzen zu bilden, die fast sämmtlich krystallwasserhaltig sind. Sehr charakteristisch sind das secundäre Silbersalz, $C^8H^3Ag^2NO^6 + H^2O$, dann das secundäre und primäre Kupfersalz. Das normale Kalksalz liefert bei trockner Destillation Pyridin; die Säure selbst gibt mit PCl^5 ein Chlorid, aus dem durch Wasser die ursprüngliche Säure regenerirt wird. — Wird die Pyridintricarbonsäure vorsichtig zum Schmelzen erhitzt, so entweicht CO^2 neben wenig andern Gasen und die Schmelze enthält ein Säuregemisch: Pyridindi- und Pyridinmonocarbonsäure. Die in Wasser schwerer lösliche Monocarbonsäure bildet körnige Krystalle. Im verschlossenen Röhrchen schmilzt sie bei 305°, unter gewöhnlichem Druck verflüchtigt sie sich, ohne vorher zu schmelzen, vollständig und sublimirt in schönen tafelförmigen Kryställchen. Sie liefert, in wässriger Lösung mit Kupferacetat versetzt, beim Erwärmen ein grün gefärbtes Kupfersalz. Skr. hält sie für verschieden von Picolinsäure und Nicotinsäure und bezeichnet sie als γ-Pyridinmonocarbonsäure. Die Pyridintricarbonsäure geht, bei 125° 2 Stunden getrocknet, fast völlig in eine Dicarbonsäure über, die bis auf ganz

1) Berl. Ber. 12, 2331. 2) Berl. Ber. 12, 1104.

geringe Differenzen die Eigenschaften der Cinchomeronsäure Weidel's zeigt. (Vgl. Weidel und Schmidt.)

Oxydationsproducte des Cinchonins (W. Königs [1]). Bei Oxydation von Cinchonin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure entsteht Weidel's Cinchoninsäure, $C^{20}H^{14}N^2O^4$, der K. die Formel einer Chinolinmonocarbonsäure, $C^{10}H^7NO^2$ oder $C^9H^6N\text{-}CO^2H$, gibt. Bei trockner Destillation des Calciumsalzes entsteht Chinolin. Nebenbei entsteht eine weit schwächere Base $C^{12}H^9N$: weisse verfilzte Nädelchen vom Schmp. 192°. Die salzsaure Lösung gibt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag. Wird die Cinchoninsäure mit Aetzkali geschmolzen, so entsteht die in verdünnten Säuren unlösliche Oxycinchoninsäure, $C^{20}H^{14}N^2O^6$, resp. $C^{10}H^7NO^3$. Weisse, kurze, sternförmig gruppirte oder lange, verfilzte, seideglänzende Nadeln. In kaltem Wasser kaum löslich, in kochendem Wasser schwer, in kochendem Alkohol und heissem Eisessig leichter löslich. Die Salze sind leichter löslich als die Säure. Silbersalz, $C^{10}H^6NO^3Ag$, weisser, flockiger Niederschlag. Löst sich in kochendem Wasser ohne Schwärzung und scheidet sich beim Erkalten in weissen Schuppen oder Flocken ab. Die Baryt-, Kalk-, Blei-, Quecksilbersalze sind ziemlich leicht löslich. Kupfersalz, $(C^{10}H^6NO^3)^2Cu$, grünlichweisser Niederschlag, aus kochendem Wasser in hellgrünen Nädelchen krystallisirend. Mit Aetzkalk, $Ba(OH)^2$ oder KOH erhitzt, zersetzt sich die Oxycinchoninsäure in complicirter Weise unter Verkohlung und schliesslicher Entwicklung von Ammoniak- und Chinolingeruch. Beim Erhitzen von Oxycinchoninsäure mit Phosphorchlorid erhält man die Chlorcinchoninsäure, $C^{10}H^6ClNO^2$, kurze weisse Nadeln, in kochendem Alkohol löslich. Bei Reduction der Oxychinoninsäure mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht eine Base (anscheinend unter Abspaltung von Kohlensäure).

Zur *Oxycinchomeronsäure* [2]) trägt H. Weidel [3]) Folgendes nach. Die Oxycinchomeronsäure zersetzt sich lange ehe sie schmilzt. Ihr Krystallwasser entweicht bei 105° vollständig. Sie enthält 2 Mol. H^2O und krystallisirt prismatisch (Krystallbeschreib. von Ditscheiner). Calciumsalz: blumenkohlartige, harte Krystallkrusten: $C^{11}H^4Ca^2N^2O^8 + 7H^2O$; das Wasser entweicht erst bei 150°. Das Cadmiumsalz bildet ein weisses, feinkörniges, krystallinisches Pulver, $C^{11}H^4Cd^2N^2O^8 + H^2O$, fast unlöslich in Wasser. (Vgl. auch Skraup!)

1) Berl. Ber. **12**, 97; 252.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 492.
3) Berl. Ber. **12**, 415.

Cinchoninderivate. A. Wischnegradsky [1]) hat die »flüchtige Base vom Sdp. 170—175°« näher untersucht. Sie ist in reinem Zustande eine farblose, schwer in Wasser lösliche und nicht unangenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 166°, die sich als Aethylpyridin, C^7H^9N, erwies. Die Platinchloridverbindung krystallisirt in grossen, rhombischen, orangerothen Prismen. Das Sublimatdoppelsalz stellt lange, nadelförmige, farblose Prismen dar. Bei Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure liefert die Base: Kohlensäure, Ameisensäure und Laiblin's Nicotin- oder Monocarbopyridensäure (vgl. pag. 4?8). — W. glaubt dem Cinchonin die Constitution C^2H^5-C^5H^5N-C^2H^4-CO-NC^9H^7-NH^3 geben zu können.

Bezüglich des *Cinchonidins* geben Zd. H. Skraup und G. Vortmann [2]) Näheres. Das Cinchonidin, $C^{19}H^{22}N^2O$, dessen Isolirung genau beschrieben wird, bildet die bekannten derben Prismen, war relativ leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich dagegen in Aether. In saurer schwefelsaurer Lösung fluorescirte es nicht. Schmp. 210,5° (corr.); erstarrte zwischen 197 und 188° (uncorr.), zuweilen noch tiefer. Zersetzt sich dabei nicht. Platindoppelsalz: $C^{19}H^{22}N^2O\ (HCl)^2\ PtCl^4 + H^2O$, gelber, allmählig krystallinisch werdender Niederschlag. Krystallisirt aus heissen Lösungen in schön orangegelben schweren Krystallen; das heiss abgegossene Filtrat liefert noch goldgelbe glänzende Prismen. Aeusserst hygroskopisch; beginnt bei 100° zu entweichen, geht vollständig weg bei 130°. Zersetzt sich beim Erhitzen. Chlorhydrat: $C^{19}H^{22}N^2O\ HCl + H^2O$. Compacte Krystalle oder feine, büschelförmig angeordnete Prismen. Neutrales Sulfat, $(C^{19}H^{22}N^2O)^2\ H^2SO^4$, Conglomerate dünner Nadeln von gallertartiger Consistenz; getrocknet »hornartig«, aber deutlich krystallinisch. Wasserfrei; mit 2 H^2O; mit 5 und 6 H^2O; auch mit 3 H^2O. — Das bei *Oxydation* mit Kaliumpermanganat neben Ameisensäure entstehende *Cinchotenidin* krystallisirt aus Wasser in monoklinischen Prismen, $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3H^2O$ (Krystallbeschreibung von v. Lang), länglich, wasserhell oder durchscheinend, beim Herausnehmen aus der Mutterlauge weiss werdend. Krystallisirt aus absolutem Alkohol in fadenförmigen, den Schimmelpilzen ähnlichen Krystallen. In heissem Wasser ziemlich, in kaltem schwerer als 1:500 löslich; in absolutem Alkohol ca. 1:600 löslich. Die wässrige sowie die saure schwefel-

---

1) Berl. Ber. 12, 1480; vgl. Jahresber. 1878, 490.

2) Ann. Ch. 197, 226; Wien. Ber. 78, II. 601; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 490.

saure Lösung fluorescirt etwas, letztere stärker; am stärksten war die Fluorescenz in salpetersaurer Lösung. (Die Fluorescenz soll von beigemengtem Chitenin herrühren — Ann. Ch. 199, 351.) Die wässrige Lösung reagirt neutral. Verdünnte Säuren, sowie Alkalien, dann Barytwasser lösen es mit Leichtigkeit; aus den alkalischen Lösungen wird es durch CO^2 gefällt. Gibt mit Silbernitrat einen weissen, schweren körnigen Niederschlag, der auch in heissem Wasser schwer, leicht in Ammoniak löslich ist; die Lösungen reduciren sich etwas beim Kochen. Kupfervitriol fällt einen weisslich-blaugrünen Niederschlag; Bleizucker, nicht Bleiessig, kaum merklich. Conc. SO^4H^2 löst es schon in der Kälte zu einer fast farblosen Flüssigkeit, die beim Kochen gelb, dann endlich bräunlichroth wird. Salpetersäure löst schwach gelb. Der Schmelzpunkt liegt bei 256° (corr.), nachdem bei 230° etwa Sinterung, von ca. 238° an Braunwerden eingetreten ist. Im Momente des Schmelzens findet Zersetzung unter stürmischer Gasentwicklung statt. Das Cinchotenidin ist linksdrehend: $\alpha_D = -189°$. Kaliumsalz und neutrales Chlorhydrat: nicht krystallisirbar. Neutrales Sulfat: $(C^{18}H^{20}N^2O^3)^2 H^2SO^4 + 2\frac{1}{2}H^2O$. Hübsche weisse Prismen; die Lösung reagirt deutlich sauer und fluorescirt blau; das Salz in Wasser äusserst löslich. Platindoppelsalz: $(C^{18}H^{20}N^2O^3)^2 (HCl)^4 PtCl^4$: lebhaft orangerothe Blätter; in verdünnter Salzsäure ziemlich löslich, krystallisirt es beim langsamen Verdunsten in grossen, dünnen, zerbrechlichen Tafeln, selten in compacten Krystallen, von der Farbe des $K^2Cr^2O^7$. Rhombisch (Krystallbeschreib. von v. Lang).

Das »*Homocinchonidin*« ist nach Zd. H. Skraup [1]) mit Cinchonidin identisch. Bezüglich des Näheren vgl. die Abhandlung.

Chinamin (A. C. Oudemans jr. [2]). Bezüglich der Formel schwankt O. zwischen $C^{19}H^{24}N^2O^2$ und $C^{20}H^{26}N^2O^2$ [3]). Die Eigenschaften fand er im Wesentlichen mit den von Hesse angegebenen übereinstimmend. 100 Th. reiner Aether lösen bei 16° nur 2,06 Th. Chinamin. Er bestimmte das spec. Drehungsvermögen für Lösungen in wasserfreiem Alkohol, absolutem Aether, Weingeist von 90 Gewichtsprocent, Benzol und Chloroform. Ferner gibt er die Reactionen auf Chinamin an. — Bezüglich neutralen Jod- und Chlorhydrates, des neutralen und sauren Tartrates, des neutralen Sulfates und des Tartrates bestätigt er die Angaben Hesse's. Vergeblich

1) Ann. Ch. **199**, 359; Wien. Anz. 1879, 177.

2) Ann. Ch. **197**, 48.

3) Vgl. Hesse, Jahresber. f. r. Ch. 1873, 423; 1877, 529.

bemühte er sich, ein saures Sulfat, ein neutrales Bromhydrat und ein neutrales Oxalat in Krystallen zu erhalten. Es scheint Uebergang von Chinamin in Chinamicin stattzufinden. Das Formiat scheint in federartigen Krystallen anzuschiessen. Nitrat, $C^{19}H^{24}N^2O^2 NO^3H$ ist wasserfrei und bildet monoklinische Krystalle. Das trockne Salz wird im Sonnenlicht allmählig gelb; es löst sich bei 15° in 16,53 Th. Wasser. Von warmem Wasser und Alkohol wird es viel leichter aufgenommen. Chlorat, ebenfalls wasserfrei, krystallisirt im rhombischen System. Löst sich in 137 Th. Wasser von 16°, viel leichter jedoch in Alkohol und Wasser von höherer Temperatur. Die wässrige Lösung zersetzt sich an der Sonne; wird braunroth. Perchlorat, wasserfreie Zwillinge wohl des monoklinischen Systems. Das Jodhydrat löst sich bei 16° in 71 Th. Wasser. Bei höherer Temperatur und von Alkohol wird viel mehr gelöst. Das Platindoppelsalz $(C^{19}H^{24}N^2O^2 HCl)^2 PtCl^4$ mit $3H^2O$ ist, einmal abgeschieden, in Wasser sehr wenig löslich. Es ist ziemlich beständig, scheint erst bei 120—130° Zersetzung zu erleiden; gegen Wasser ist es weniger beständig.

O. Hesse [1]) gibt dem *Chinamin* die Formel $C^{19}H^{24}N^2O^2$. Bezüglich der Löslichkeit in Aether hält H. seine Angaben aufrecht. Dem entsprechend ist das Jodhydrat $C^{19}H^{24}N^2O^2$ HJ. Löst sich bei 15° in 79 Th. Wasser. Platindoppelsalz $(C^{19}H^{24}N^2O^2HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$ [2]). Es ist frisch gefällt in reinem Wasser ziemlich leicht löslich, aber nachdem es lufttrocken geworden, löst es sich spärlich. Feucht zersetzt es sich bald, besonders am Licht. — Bezüglich des spec. Drehungsvermögens vgl. die Abhandlung.

Chinichin (Drygin [3])), aus den Mutterlaugen von Chininum bimuriat. carbamidatum. Löst sich leicht in Alkohol und Chloroform. Durchsichtige tafelförmige Rhomboëder oder Combinationen von 2 kurzen Klinodomen. Aus der alkohol. Lösung durch Wasser in Tropfen gefällt, die zu concentrisch gruppirten sechsseitigen Täfelchen erstarren. Sulfat: schwer löslich; diamantglänzende harte rhombische Prismen. Gibt mit HCl ein basisches Salz mit alkalischer Reaction, äusserst löslich in Wasser. Das neutrale Salz krystallisirt sehr schwer.

Weitere Alkaloïde. *Japanesische Aconitwurzel* enthält nach C. R. A. Wright und A. P. Luff [4]) nur ein von Aconitin und Pseuda-

1) Ann. Ch. **199**, 333.

2) In der Abhandlung steht jedenfalls irrthümlich $C^{19}H^{24}N^2O^2 \cdot PtCl^6H^2 + 2H^2O$.

3) Ph. Z. Russl. **18**, 356; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878. 488.

4) Ch. Soc. J. Juli 1879, 387; Monit. scient. [3] **9**, 1278.

conitin verschiedenes, denselben aber sehr verwandtes krystallisirbares Alkaloïd, der Formel $C^{66}H^{88}N^{2}O^{21}$ entsprechend zusammengesetzt, nicht $C^{29}H^{43}NO^{9}$, wie Paul und Kingzett angegeben haben. Dieses Alkaloïd, *Japaconitin*, spaltet sich bei Verseifung in Benzoësäure und eine neue Base, Japaconin, $C^{26}H^{41}NO^{10}$; mit Benzoësäureanhydrid behandelt liefert es ein vier Benzoylgruppen enthaltendes Derivat, für je 33 Atome C, und unterscheidet sich daher von Aconitin, welches nur ein Dibenzoylderivat unter analogen Umständen ergibt. Japaconin liefert dieselbe Benzoylverbindung. Japaconitin und Japaconin kommen in ihren physikalischen Eigenschaften dem Aconitin und Aconin ausserordentlich nahe. Im Gegensatz zu Paul und Kingzett's Bemerkung bildet Japaconitin leicht krystallisirbare Salze, besonders mit Salpetersäure, Chlor und Bromwasserstoffsäure. Die Verbindung mit letzterer, ähnlich der des Aconitins, enthält $2^1/_2$ H^2O für je 33 At. C.

M. Dunin von Wasowicz [1]), *Aconitum heterophyllum* Wall., Tubera *Aconiti japonici*. Die Wurzel von Acon. heter. enthält Fett, Aconitsäure, eine der Gerbsäure verwandte Säure, Rohrzucker, Pflanzenschleim, Pectinkörper, Stärke und das schon von Broughton beobachtete Alkaloïd Atesin ($C^{46}H^{74}N^{2}O^{4}$), sowie höchst wahrscheinlich noch ein zweites, ebenfalls nicht krystallisirbares Alkaloïd. Das Atesin ist eine weisse nicht krystallisirbare Masse, wird an der Luft gelb und harzig. Löst sich nur wenig in Wasser, etwas mehr in verdünntem Weingeist, leicht und vollständig in Aether, wasserfreiem Weingeist, Benzol etc. Die Lösungen schmecken stark, rein bitter. Krystallisirte Salze konnten nur mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff erhalten werden. Jodwasserstoffsaures Salz $C^{46}H^{74}N^{2}O^{4}$ HJ H^2O. Analog die beiden andern.

Aspidospermin (G. Fraude [2]). Neue Analysen haben die Formel $C^{22}H^{30}N^{2}O^{2}$ bestätigt. 1 Th. löst sich in 6000 Th. Wasser von 14° (die Lösung besitzt noch deutlich bittern Geschmack), in 48 Th. 99procentigem Alkohol von 14°, in 106 Th. wasser- und alkoholfreiem Aether von 14°. Fr. bespricht das Verhalten zu Reagentien ausführlich, worauf im Allgemeinen verwiesen sei. — Schwefelsaures Salz schied sich bei einer gewissen Concentration der Lösung in büschelförmig vereinten Nadeln ab. Beim weiteren Eindampfen und Trocknen bei 125° wurde das Salz als durchscheinende, harte Masse erhalten: $2(C^{22}H^{30}N^{2}O^{2})\ H^{2}SO^{4}$; sehr wenig

1) Arch. Ph. [3] 14, 193.

2) Berl. Ber. 12, 1560; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 496.

löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Chlorid, $3(C^{22}H^{30}N^2O^2) \cdot 4HCl$, zeigt ähnliche Eigenschaften. Chromsaures Salz: gelber Niederschlag. Fehling'sche Lösung wird reducirt. Chlor verwandelt das Aspidospermin in eine weisse, in Salzsäure unlösliche Masse. Ueberhaupt zeigt es einzelne Reactionen der Strychnosbasen.

Atropin erhielt A. Ladenburg [1]) künstlich durch Behandlung von tropasaurem Tropin mit verdünnter Salzsäure bei Temperaturen unter 100°. Das Atropin stimmte in seinen Eigenschaften mit dem natürlichen Atropin völlig überein. Schmp. 113,5°. — Aus Tropin (Sdp. 229°) erhielt derselbe [2]) bei Destillation mit Barythydrat, Kalkhydrat oder über schwach glühenden Natronkalk Methylamin. Bei Einwirkung von rauchender Salzsäure auf das mit Eisessig verdünnte Tropin entsteht ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, stark alkalisch reagirendes, ammoniakalisch riechendes Oel, das Tropidin, $C^8H^{13}N$. Es siedet bei 162—163°; spec. Gew. bei 0° 0,9665; Dampfd. beob. 4,08, ber. 4,26; von betäubendem, dem des Coniins sehr ähnlichem Geruch. Setzt man zu einigen Tropfen Tropidin das doppelte bis 4fache Volum Wasser, so erhält man eine klare Lösung; setzt man mehr Wasser hinzu, so entsteht eine Trübung, die nicht mehr verschwindet. Die wässrige Lösung wird durch K^2CO^3 in der Wärme getrübt, beim Erkalten wird die Flüssigkeit wieder klar. Salzsaures Salz scheint sich beim Eindampfen auf dem Wasserbad unter rothvioletter Färbung zu zersetzen. Aus der conc. salzsauren Lösung fällt $PtCl^4$ ein schön krystallisirtes Platindoppelsalz, $(C^8H^{13}N\ HCl)^2\ PtCl^4$. Das Goldsalz, $C^8H^{13}N\ HCl\ AuCl^3$, krystallisirt aus heissem Wasser in schönen Krystallen. Pikrat, $C^8H^{13}N\ C^6H^2(NO^2)^3OH$, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden gelben Nadeln. Das Tropidin entsteht analog auch aus Atropin direct. — Beim Erwärmen des Tropidins mit Jodäthyl entsteht ein Additionsproduct. Goldsalz: $C^8H^{13}N\ C^2H^5Cl\ AuCl^3$, krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Prismen. Platinsalz: Octaëder. — Tropidin wirkt nicht auf die Pupille.

van Emden [3]), Darstellung von *Duboisinum sulfuricum.*

Bereitung des *Berberins* (aus den Wurzeln von Hydrastis Canadensis) und Trennung von Hydrastin (J. U. Lloyd [4])). Schwefel-

---

1) Berl. Ber. **12**, 941; Berl. Monatsb. 1879, 779. Enthält auch vorläufige Mittheilung über das Salicyl- und Oxatoluyltropeïn.

2) Berl. Ber. **12**, 944.

3) Ph. Z. Russl. **18**, 462.

4) Ph. Z. Russl. **18**, 80 aus Chem. Z.; Arch. Ph. [3] **15**, 561 aus Pharm. J. and Transact. [3] N. 477 p. 125.

saures Berberin ist luftbeständig. Hydrastin ist in Wasser unlöslich und bildet krystallinische Salze.

Berberin (H. Weidel[1])). Die Berberonsäure, eine Pyridintricarbonsäure, $C^8H^5NO^6$ oder $C^5H^2N(COOH)^3$, stellt ein Aggregat von farblosen, stark glänzenden, durchsichtigen, prismatischen Krystallen (mit $2\,H^2O$) dar, die an der Luft bald opak werden, sich schwer in kaltem, leicht aber in siedendem Wasser lösen, besonders bei Gegenwart einiger Tropfen einer Mineralsäure. Sie löst sich nur sehr schwierig und in geringer Menge in siedendem Alkohol, in Aether, Benzol und Chloroform aber gar nicht. Sie hat rein und angenehm sauren Geschmack; zerlegt Carbonate mit Leichtigkeit. Beim Erhitzen bräunt sie sich, schmilzt dann unter Aufblähen und Zersetzung, während nur ein kleiner Theil sublimirt; dabei verbreiten sich heftig reizende Dämpfe. Sie gibt ihr Wasser bei 105° vollständig ab. Krystallform triklinisch (Messung von Ditscheiner). Beim Liegen an der Luft werden die Krystalle unter Verlust von 1 Mol. H^2O weiss. Gibt in wässriger Lösung mit Eisensulfat eine intensiv rothe Farbe, welche einen Stich ins Bläuliche zeigt; die Färbung wird durch stärkere Säuren verhindert. Eine Lösung der Berberonsäure wird durch Silberlösung weiss, schleimig gefällt; der Niederschlag ist sowohl in NH^3 als NO^3H löslich. Kupferacetat bringt in der siedenden wässrigen Lösung einen Niederschlag hervor, der beim Abkühlen wieder verschwindet. Die Säure gibt leicht Salze, verbindet sich aber nicht mit Säuren. Kalksalz, $C^8H^2ca^3NO^6$, bei 150° getrocknet, sonst mit $4\,H^2O$. Weisse, glänzende, kleine Nadeln; wenn einmal krystallisirt, fast unlöslich. Cadmiumsalz: atlasglänzende, verfilzte Nadeln, $C^8H^2cd^3NO^6 + 2H^2O$; Wasser entweicht bei 120°. Silbersalz: weisser, krystallinischer, lichtbeständiger Niederschlag, $C^8H^2Ag^3NO^6$; in Wasser fast unlöslich. — Beim Schmelzen der Berberonsäure mit Aetzkali entweicht NH^3 und H^2; es bildet sich CNH, Essigsäure. Auch Natriumamalgam wirkt auf die Säure ein. (Vgl. Hoogewerff und Dorp, Oxydation des Chinins.)

Coniin. Rochefontaine und Mourrut[2]), Wirkung des Extractum *Conii* maculati. — — Zu *Coniin* vgl. auch Hofmann, Berl. Ber. **12**, 990.

Curarin. W. Preyer[3]) hält die Richtigkeit seines Verfahrens

1) Berl. Ber. **12**, 410; Wien. Ber. **78**, II. 234; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 496.

2) Ph. Z. Russl. **18**, 146; Arch. Pharm. [3] **14**, 271 aus Rép. de Pharm. 1879, 14.

3) Allg. Wiener med. Z. 1879, 554.

der Curarindarstellung aufrecht [1]). — Die von Klütsch [2]) dargestellten Curarinsulfatkrystalle waren nicht der vermeintliche Körper; die Curarin-Krystalle sind sehr klein und hygroskopisch. Sie werden aus der Chloroformlösung im Vacuum erhalten und zerfliessen, an der Luft sich braun färbend, zu öligen Tropfen. — — Couty und de Lacerda [3]), Gift von Bothrops jararcussu. -- Ein neues Curare (aus Strychnos triplinervia). — Ueber das Curare der Indianer. — Curare aus Strychnos Gardnerii.

Emetin (aus Ipecacuanha) krystallisirt nach v. Podwyssotzki [4]) aus Aether oder Alkohol in feinen Blättchen vom Schmp. 62—65°. Löst sich in ca. 1000 Th. Wasser, viel leichter in Aether, Chloroform und Fetten; reagirt stark alkalisch und bildet Salze, die nicht krystallisirt erhalten werden konnten; wird durch Alkalien und Alkalicarbonate amorph gefällt. Wirkt ähnlich wie Colchicin. — — Reaction auf Emetin (F. R. Power [5]).)

Ch. Tanret [6]), *Ergotinin*. — — J. Petri [7]), Nachweis von Mutterkorn im Mehl auf spectroskopischem Weg.

Erythrophlaeïn nennen Gallois und Hardy [8]) das Alkaloïd von Erythrophlaeum quinense und couminga. Amorph, hell, durchscheinend, von fester Gummiconsistenz. In Wasser, Alkohol, Amylalkohol und Essigäther löslich, in Aether, Chloroform und Benzol weniger löslich. Mit Säuren bildet es Salze.

Nicotin. Bei Einwirkung von Schwefel auf Nicotin erhielten A. Cahours und A. Etard [9]) unter H^2S-entwicklung ein Thiotetrapyridin, $C^{20}H^{18}N^4S$. Schwefelgelbe Krystalle vom Schmp. 155°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem; unlöslich in Wasser, wenig löslich in Benzol und noch weniger in Aether. Bei trockener Destillation zersetzen sie sich unter H^2S-entwicklung. Die Krystalle sind neutral. Salzsäure löst sie reichlich mit goldgelber Farbe. Das Chlorhydrat, $C^{20}H^{18}N^4S+2HCl$, bildet Nieren, aus Nädelchen zusammengesetzt. Sulfat konnte nicht in guten Krystallen erhalten werden. Kali- und Natronlauge fällen die Base

1) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 497.
2) Sitzungsber. d. Niederrh. Ges. f. Natur- und Heilkunde in Bonn 1865, 104. In den Verhandlungen des naturh. Vereins preuss. Rheinlande und Westphalens. 22. Jahrg.
3) Compt. rend. **89**, 372; 582; 719; 1034.
4) Berl. Ber. **12**, 2165 aus Arch. f. exp. Path. und Pharm **11**, 231.
5) Ph. Z. Russl. **18**, 139; aus Journ. d. Pharm.
6) Ann. chim. phys. [5] **17**, 493; Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 498.
7) Z. anal. Ch. **18**, 211.
8) Arch. Ph. [3] **14**, 562 aus Union pharm. Déc. 1878. New remed. March 1879, 81.
9) Compt. rend. **88**, 999.

amorph. Platinchlorid fällt das amorphe, braungelbe Platindoppelsalz $C^{20}H^{18}N^{4}S\,2HCl + PtCl^{4}$. Quecksilberchlorid fällt gelbe Nädelchen des Chloromercurates $C^{20}H^{18}N^{4}S\,2HCl + HgCl^{2}$. Pikrinsäure bildet ein wasserlösliches, in gelben Nadeln krystallisirendes Salz. Goldchlorid fällt amorph; der Niederschlag löst sich in Wasser und krystallisirt daraus in glimmerartigen, glänzenden Flittern. $K^{2}Cr^{2}O^{7}$: gelber Niederschlag. Ferro- und Ferricyankalium: gelbe Niederschläge. JK: gelber, bei 100° löslicher Niederschlag. CNK: ebenso. Bromwasser: gelber Niederschlag; schmilzt unter Wasser. — Die Einwirkung des Schwefels auf Nicotin scheint noch weiter gehen zu können. — — G. Andreoni [1]), von der Ansicht ausgehend, Nicotin sei wohl ein Dimethylnornicotin, suchte vergebens Methyl abzuspalten.

Das im *Pituri*, einem Kaumittel aus Duboisia myoporoides (Australien), enthaltene Alkaloïd ist nach Petit [2]) Nicotin.

F. A. Falck [3]) schlägt für das *Pelletierin* den Namen *Punicin* vor. (»Pelletierin« führe zu Verwechslungen mit Stoffen der Pflanze »Pelletiera«.) Vergl. übrigens Punicin, Thierstoffe! — — In der Rinde des Granatbaumes sind nach Ch. Tanret [4]) ausser dem Pelletierin noch 3 weitere Alkaloïde enthalten. Dem einen kommt die Formel $C^{18}H^{15}NO^{2} + 4HO$ zu. Krystallinisch; Schmp. 46°; Sdp. 246°. Salzsaures Salz: $C^{18}H^{15}NO^{2}\,HCl$, krystallinisch. Sulfat: $C^{18}H^{15}NO^{2}\,HO\,SO^{3} + 4HO$. Chloroplatinat: $C^{18}H^{15}NO^{2}\,HCl\,PtCl^{2}$. (Alte Formeln!)

Salicylsaures *Physostigmin* (Eserin). Nach E. Merck [5]) farblose glänzende Nadeln oder kurz säulenförmige, anscheinend rhombische Krystalle, $C^{15}H^{21}N^{3}O^{2} + C^{7}H^{6}O^{3}$. Leicht löslich in 24 Th. absolutem Alkohol; in 30 Th. Wasser von 14—16°. Heisses Wasser löst ziemlich leicht; scheint übersättigte Lösungen zu bilden.

Nach Pöhl [6]) wird das *Pilocarpin* durch Salzsäure oder Barytwasser nicht angegriffen. Bei Destillation mit Aetznatron scheint Coniin zu entstehen. — Pilocarpin, Darstellung (A. W. Gerard [7])).

Piperidin (A. W. Hofmann [8]). Piperidin wird durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt. Dagegen gelang es durch Einwirkung

---

1) Gaz. ch. it. **9**, 169.
2) Arch. Ph. [3] **15**, 170 aus The Pharm. Journ. and Transact 1879, 819; C.Bl. 1879, 358 aus Journ. d. Pharm. et Chimie [4] **29**, 338.
3) Arch. Ph [3] **14**, 562.
4) Compt. rend. **88**, 716.
5) Ph. Z. Russl. **18**, 336 aus Merck's Circular.
6) Berl. Ber. **12**, 2185.
7) Ph. Z. Russl. **18**, 683 aus Ph. Ztg.
8) Berl. Ber. **12**, 984; Berl. Monatsb. 1879, 381.

von Brom zu Pyridinderivaten zu gelangen. Chlorwasserstoffsaures Piperidin bildet mit Brom ein Additionsproduct. Es scheidet sich eine tiefrothe Flüssigkeit aus, die in der Kälte zu derben Krystallen erstarrt. An der Luft verdampft Brom; durch Kochen erfolgt die Zersetzung augenblicklich. Erhitzt man das Additionsproduct mit Wasser auf 200—220°, so entstehen BrH, $CHBr^3$, Piperidin und andere Basen. Erhitzt man eine Lösung von salzsaurem Piperidin mit viel Brom in geschlossenen Röhren, so entsteht neben BrH, Bromoform und andern Basen ein Oxydibrompyridin, $C^5H^2Br^2(OH)N$. Glänzende Krystallschuppen, in heissem Wasser spärlich löslich, in kaltem fast unlöslich, in Alkohol etwas löslicher, kaum in Aether. Aus Alkohol krystallisiren 4seitige Sterne. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Bildung eines Sublimats. In conc. Salzsäure ist die Base löslich; sie löst sich auch in NH^3 und in NaOH, durch verdünnte Säuren wird sie wieder gefällt. Platindoppelsalz: $(C^5H^2Br^2(OH)N\,HCl)^2PtCl^4$. Krystallisirt aus conc. salzsaurer Lösung in langen Nadeln. Durch Wasser sofort zersetzt. Silbersalz, $C^5H^2AgBr^2NO$, aus der ammoniakalischen Lösung durch Silbernitrat als sehr schwer lösliche, krystallinische Fällung erhalten. Methyläther: $C^5H^2(CH^3)Br^2NO$, aus der Natronverbindung durch CH^3J erhalten, wird durch Wasser in langen weissen Nadeln gefällt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmilzt es bei 192—193°. Löst sich in Salzsäure; liefert ein in kreuz- und sternförmig vereinigten rhombischen Blättchen krystallisirendes Platinsalz. In NH^3 und NaOH ist die Methylverbindung nicht mehr löslich. — — Th. Hjortdahl [1]), Krystallbeschreibung des salzsauren Piperidins, des Gold-, Platin- und Zinnchloriddoppelsalzes, ferner des salzsauren Methylpiperidins und des Golddoppelsalzes. Letztere geometrisch und optisch isomorph mit den entsprechenden Piperidinsalzen. — — Ueberführung von *Piperidin* in Pyridin (W. Königs [2]). Das Piperidin ist in saurer Lösung ziemlich beständig gegen Oxydationsmittel. Salpetersäure, sowie Chromsäure und Schwefelsäure wirken erst bei sehr starker Concentration. Uebermangansaures Kali zerstört, ohne Pyridin zu liefern. Erwärmt man Piperidin mit Silberoxyd, so entsteht ein Silberspiegel und die Lösung enthält, neben viel unverändertem Piperidin, wenig Pyridin und eine Säure. Rothes Blutlaugensalz wirkt ähnlich, nur langsamer. Am leichtesten gelingt die Oxydation des Piperidins mit conc. SO^4H^2: es entsteht

---

1) Berl. Ber. 12, 1730. Auszug aus Forhandl. i Vidensk. Selsk. i Christiania.
2) Berl. Ber. 12, 2341.

SO^2 und Pyridin (daneben in geringer Menge eine andere organische Base und eine organische Säure). — K. gibt hienach dem Piperidin die Constitution: $CH^2\langle{CH^2-CH^2 \atop CH^2-CH^2}\rangle NH$. — Versuche, das Pyridin aus Aethylallylamin darzustellen, verliefen nicht ganz glatt. Es scheint Pyridin zu entstehen. — — *Piperidin* (R. Schiff [1]). Acetylpiperidin nimmt ein Mol. Brom auf; es entsteht ein öliger Körper. Wasserstoff liess sich an Stelle des Broms nicht einführen. — Bei Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf eine alkoh. Piperidinlösung entsteht Phtalylpiperidin, $C^6H^4(CONC^5H^{10})^2$. Grosse durchscheinende Krystalle, ziemlich löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl^3$, fast unlöslich in Aether. Bildet mit Brom ein Tetrabromid, $C^6H^4(CONC^5H^{10})^2Br^4$. Weisse, lange, glänzende Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, löslich in $CHCl^3$. Alkoh. Kalilauge spaltet einfach das Brom ab, ebenso Silberoxyd. Bei Einwirkung von CNK tritt das Brom aus und entsteht Piperidin neben phtalsaurem Kalium.

Scoparin (E. Merck [2])). Scoparin (aus Spartium Scoparium): feines gelbliches Pulver, worin unter dem Mikroskop einzelne Nadeln zu beobachten sind. Schwer oder kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem; leicht löslich in Weingeist und Glycerin. Mit Alkalien sind der schwach sauren Eigenschaften halber keine constanten neutralen Verbindungen zu erhalten. Vgl. Sparteïn.

Sparteïn (E. Merck [3])). (Aus Spartium Scoparium) Fast farblose ölige Flüssigkeit, die sich an der Luft rasch färbt. Besitzt eigenthümlichen an Hyoscyamus erinnernden Geruch und sehr bittern Geschmack. Wirkt nicht auf die Pupille. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Gibt Alkaloïdreactionen, hat stark basische Eigenschaften und bildet mit Säuren krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Salze. Sulfat: weisses mikrokrystallinisches Pulver (anscheinend monoklin). Vgl. Scoparin.

Solanin (A. Hilger [4]). Das Solanin (Schmp. 235°) hat die Formel $C^{42}H^{87}NO^{15}$ (soll wohl $C^{42}H^{73}NO^{15}$ heissen. Ref.); Solanidin (Schmp. 203°) ist $C^{26}H^{41}NO^2$. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid liefert ersteres ein Hexacetylsolanin, $C^{42}H^{69}(C^2H^3O)^6NO^{15}$ (wohl $C^{42}H^{67}(C^2H^3O)^6NO^{15}$?), Krystallnadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Solani-

1) Gaz. ch. it. 9, 333.
2) Ph. Z. Russl. 18, 338 aus Merck's Circular. Arch. Ph. [3] 15, 460.
3) Ph. Z. Russl. 18, 338 aus Merck's Circular. Arch. Ph. [3] 15, 460.
4) Ann. Ch. 195, 317.

din liefert ein Pentacetylsolanidin $C^{26}H^{36}(C^{2}H^{3}O)^{5}NO^{2}$, Krystalldrusen vom Schmp. 150°, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Weiter vorgenommene Versuche ergaben keine befriedigenden Resultate.

Sophorin (Wood[1]), Alkaloïd aus den Bohnen der Sophora speciosa. Klare, stark alkalische Flüssigkeit, leicht in Wasser, etwas in Aether, leicht in Chloroform löslich. Chlorid krystallinisch, gibt mit Platinchlorid Krystalle. Mit $Fe^{2}Cl^{6}$ blutrothe Färbung.

In Spigelia marylandica ist nach W. L. Dudley[2]) ein neues flüchtiges Alkaloïd enthalten, das *Spigelin.*

Thalictrin haben Hanriot und Doassens[3]) aus der Wurzel von Thalictrum macrocarpum isolirt. Krystallinisch, zeigt ähnliche toxische Eigenschaften wie Curare.

Veratrum Album Wurzeln enthalten nach C. R. A. Wright und A. P. Luff[4]) mindestens fünf verschiedene Alkaloïde, nämlich drei wohlkrystallisirbare nicht zum Niesen reizende Basen, eine vierte amorphe, nicht reizende, und eine fünfte höchst irritirende Base. Das Gemisch der Basen, mit Aether andauernd behandelt löst sich bis auf ein krystallisirbares Alkaloïd, *Pseudojervin,* $C^{29}H^{43}NO^{7}$, Schmp. 299°. Auch das schwefelsaure und salzsaure Salz dieser Base ist krystallisirbar, aber in reinem Wasser schwer löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt dieselbe zuerst eine klare gelbe Lösung, nimmt aber successive dunkelgelbe, braungelbe, blutrothe und violette Färbungen an. Von den in Aether löslichen Basen sind zwei viel leichter löslich wie die beiden übrigen, so dass nach Ueberführung in weinsaure Salze, Fällung mit Soda und Behandlung mit sehr kleinen Aethermengen dieselben fast vollständig in Lösung gehen, während die anderen zurückbleiben. Der schwer lösliche Theil enthält neben ein wenig Pseudojervin etwas Jervin (Simon und Will's) nach der Formel $C^{26}H^{37}NO^{3}$ zusammengesetzt. Es krystallisirt mit $2H^{2}O$, schmilzt bei 237—239°, und gibt mit $H^{2}SO^{4}$ dieselben Farbenerscheinungen wie Pseudojervin. Sein schwefelsaures Salz ist fast unlöslich in Wasser, seine salpetersaure oder salzsaure Verbindung sind sehr schwer löslich. — Die zweite im schwerlöslichen Theile der Alkaloïdmasse vorkommende Base bildet einen beträchtlichen Theil derselben. Für dieselbe schlagen W. und L. den oft anderen Alkaloïden beigelegten Namen *Vera-*

1) Arch. Ph. [3] **14**, 82 aus Americ. Journ. of. Pharm. 1878, 283.

2) Amer. Ch. J. **1**, 154; Arch. Ph. [3] **15**, 461.

3) Bull. soc. chim. **32**, 610.

4) Ch. Soc. J. Juli 1879, 405; Monit. scient. [3] **9**, 508.

tralbin vor. Seine Zusammensetzung finden dieselben der Formel $C^{28}H^{43}NO^{5}$ entsprechend: Veratralbin ist amorph. Mit $H^{2}SO^{4}$ gibt dasselbe von dem vorigen etwas verschiedene Farbenreactionen, neben starker grüner Fluorescenz. — Von den in Aether leicht löslichen Alkaloïden bezeichnen W. und L. eines als *Rubijervin*, $C^{26}H^{43}NO^{2}$, wasserfrei krystallisirend, Schmp. 236°. Seine Salze sind leichter löslich als die des Jervins und Pseudojervins. Seine schwefelsaure Reaction ist von Letztern gänzlich verschieden. Neben diesem kommt eine sehr geringe Menge eines fünften, stark zum Niessen reizenden Alkaloïds vor, welches bei Verseifung Veratrumsäure liefert. Keines der anderen Alkaloïde ist verseifbar. — *Veratrum Viride* Wurzeln wurden ebenfalls von C. R. A. Wright untersucht [1]). Dieselben enthalten nach ihm nur Spuren von Veratrum und Veratralbin und ein wenig Rubijervin, während die Hauptmasse der Alkaloïde aus Jervin, Pseudojervin und Cevadin bestand, Cevadillin konnte nicht nachgewiesen werden. — In den Rhizomen von *Veratrum lobelianum* und *album* fand A. Tobien [2]) *Jervin und Veratroïdin.* Jervin, $C^{27}H^{47}N^{2}O^{8}$, weisse Nädelchen. Sulfat: $C^{27}H^{47}N^{2}O^{6}\,SO^{3}\,H^{2}O$. Chlorhydrat: $C^{27}H^{47}N^{2}O^{8}\,HCl$. Veratroïdin ist $C^{51}H^{78}N^{2}O^{16}$ oder $C^{24}H^{37}NO^{7}$.

In *Sarracenia purpurea* ist nach Hétet [3]) ein dem Veratrin nahestehendes Alkaloïd. Ausserdem ist in demselben ein Amin und eine andere alkalische Substanz vorhanden.

WEITERE PFLANZENSTOFFE.

Neutrale Stoffe. *Aloïn.* Physiologische Wirkung (E. Merck [4]) nach Versuchen von Fronmüller).

Nach Wigmann [5]) kommt dem *Betulin* [6]) (Schmp. 251°) die Formel $C^{36}H^{60}O^{3}$ (Hausmann) zu. Das Diacetat schmilzt bei 217°. Beim Erwärmen des Betulins mit Phosphorpentasulfid entsteht ein Kohlenwasserstoff vom Siedpunkt 250—255°, der nicht ganz rein erhalten wurde, und dem die Formel $C^{12}H^{18}$ (vielleicht $C^{11}H^{16}$ oder $C^{13}H^{20}$) zukommt. Er stellt, mit Natrium getrocknet, eine farblose,

1) Ch. Soc. J. Juli 1879, 421.

2) Monit. scient. [3] **9,** 54 nach dessen Inaug.-Diss. Dorpat 1877 aus Amer. Journ. of Pharmacy 1878, Nro. 3, pag. 122.

3) Arch. Ph. [3] **14,** 457 aus Rép. d. Pharm. 1879, 119; vgl. auch Compt. rend. **88,** 185.

4) Ph. Z. Russl. **18,** 335 aus Merck's Circular.

5) Berl. Ber. **12,** 7. Mitgetheilt von N. Franchimont.

6) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 397; 1877, 533.

sich bald an der Luft bräunende Flüssigkeit dar. Verf. stellte eine Reihe von weiteren Versuchen zur Ermittelung der Natur dieses Kohlenwasserstoffes an, die aber keine entschiedenen Resultate lieferten.

Ueber die Cotorinden und ihre charakteristischen Bestandtheile. (J. Jobst und O. Hesse [1])). Wir entnehmen der ausführlichen Zusammenstellung im Anschluss an die früheren Berichte [2]) Folgendes: Das *Cotoïn*, $C^{22}H^{18}O^{6}$, bildet blassgelbe, meist gekrümmte Prismen, zuweilen Tafeln (dann scheidet es sich oft erst amorph aus). Löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, ist dagegen nahezu unlöslich in Petroläther. Kaltes Wasser löst sehr wenig, etwas reichlicher kochendes Wasser. Aetzende und einfach-kohlensaure Alkalien lösen das Cotoïn leicht; es wird durch HCl oder $SO^{4}H^{2}$ (auch durch CO^{2} grossentheils) gefällt. Kaliumdisulfit löst das Cotoïn ebenfalls; Säuren scheiden es wieder ab. Gibt Färbungen mit HNO^{3}, $H^{2}SO^{4}$ und HCl. Die wässrige Lösung reagirt neutral und reducirt in der Kälte Silber- und Goldsalze. Bleizucker erzeugt darin keinen Niederschlag, Bleiessig aber gelbe Fällung. $Fe^{2}Cl^{6}$ gibt in der verdünnten Lösung eine braunschwarze Färbung, in der concentrirten Niederschlag. Wird alkoh. Lösung von Cotoïn angewendet, so erzeugt $Fe^{2}Cl^{6}$ eine tiefbraunrothe Färbung und Bleizucker einen gelben krystallinischen Niederschlag von Cotoïn. Die Fehling'sche Lösung wird in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen reducirt. Das Cotoïn schmeckt beissend scharf, sein Staub verursacht Niessen und Reiz zum Husten. Optisch inactiv. Schmilzt bei 130° (uncorr.); nicht flüchtig, zersetzt sich bei hoher Temperatur. Die Lösungen in Alkalien, Kalk und Magnesia sind gelbbraun und färben sich an der Luft allmählig dunkelbraun. Aus ammoniakalischer Lösung fällt Bleizuckerlösung gelbes, amorphes, flockiges Tribleicotoïn, $C^{22}H^{12}Pb^{3}O^{6}$. Aus wässriger Lösung fällt Bleiessig ein bleiärmeres Salz. — Tribromcotoïn, $C^{22}H^{15}Br^{3}O^{6}$, Prismen vom Schmp. 114° (uncorr.). Unlöslich in kaltem Wasser, heisses Wasser löst blutroth, anscheinend unter Zersetzung. Alkohol löst leicht; die alkoh. Lösung wird durch $Fe^{2}Cl^{6}$ dunkelbraun gefärbt. Chloroform und Aether lösen gut. Conc. $SO^{4}H^{2}$ färbt gelb und löst beim Erwärmen schmutzigbraun; $NO^{3}H$ verändert nicht wesentlich, beim Erwärmen Verharzung. — Triacetylcotoïn, $C^{22}H^{15}O^{3}(C^{2}H^{3}O^{2})^{3}$, grosse Prismen vom Schmp. 94° (uncorr.). Gibt mit $Fe^{2}Cl^{6}$ oder $NO^{3}H$ keine

1) Ann. Ch. **199**, 17.

2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 398. 1877. 361; 1878, 533,

Färbung; löst sich in kochendem Wasser, leicht in Chloroform und Aether, schwieriger in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° zersetzt sich das Cotoïn; es entsteht unter anderem Benzoësäure. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht Benzoësäure und ein wie Bittermandelöl riechendes Oel. — Die früher als Cotonetin bezeichnete Substanz, blättrige Krystalle vom Schmp. 74—77°, scheint ein Anhydrid des Cotoïns zu sein und wird nun als *Dicotoïn* bezeichnet. Das Dicotoïn, $C^{44}H^{34}O^{11}$, bildet glänzende, fast weisse Blättchen, welche sich leicht in Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform, NH^3 und NaOH lösen. Die alkoh. Lösung gibt mit Fe^2Cl^6 Cotoïnreaction. Mit Bleizucker entsteht in der wässrigen Lösung kein Niederschlag, wohl aber in der ammoniakalischen Lösung: letzterer ist gelb, amorph und von wechselnder Zusammensetzung. Mit Kalihydrat verwandelt es sich beim Erwärmen in Cotoïn; dieselbe Umwandlung geht schon beim Kochen mit Wasser vor sich. Mit conc. NO^3H: blutrothe Färbung beim Erwärmen. Mit Essigsäureanhydrid liefert es Triacetylcotoïn. — Das *Paracotoïn* (aus der Paracotorinde, in der es neben Oxyleucotin, Leucotin und Dibenzoylhydrocoton und Hydrocotoïn enthalten ist,) bildet schöne, blassgelbe, glänzende Blättchen, $C^{19}H^{12}O^6$, Schmp. 152° (uncorr.); in höherer Temperatur anscheinend unverändert sublimirend. Löst sich gut in Aether und Chloroform, auch leicht in kochendem Alkohol, Aceton und Benzol; auch kochendes Wasser löst es etwas. Reagirt neutral, ist geschmacklos, gibt mit Fe^2Cl^6 keine Färbung. Optisch inactiv. Löst sich etwas in Ammon, namentlich beim Erwärmen, und krystallisirt daraus unverändert. Auch in Kali- und Natronlauge löst es sich, allein verwandelt sich dabei, namentlich rasch beim Erwärmen, in Paracotoïnsäure. Das Paracotoïn löst sich in conc. SO^4H^2 gelbbraun, ebenso in conc. NO^3H beim Erwärmen. Im letztern Falle scheiden sich beim Erkalten gelbe Prismen, vermuthlich eines Nitroproductes, ab. Beim Erhitzen mit conc. HCl auf 140° wurde neben kohliger Masse etwas Protocatechusäure erhalten. Eisessig oder Essigsäureanhydrid lösen das Paracotoïn unverändert. Beim Zufügen von Brom zur Chloroformlösung erfolgt zunächst Absorption desselben und Entwicklung von BrH, dann aber, bei weiterem Zufügen von Brom, scheidet sich plötzlich ein scharlachrother krystallinischer Niederschlag ab. Wird in Berührung mit der feuchten Luft intensiv gelb; verfärbt sich beim Trocknen rasch in Gelb unter Entwicklung von BrH. Bei 100° getrocknet färbt sich die Substanz (unter Verlust von 1,5%) chromgrün. Zusammensetzung

$C^{38}H^{21}Br^{3}O^{12}$. Beim Erwärmen dieser Substanz mit Kalilauge tritt der Geruch nach p-Cumarhydrin auf; aus der kalischen Lösung fällt Säure einen gelben, an Paracotoïnsäure erinnernden Niederschlag, wohl eine gebromte Paracotoïnsäure. Beim Schmelzen von Paracotoïn mit Kaliumhydroxyd bilden sich unter Wasserstoffentwicklung Protocatechusäure und Ameisensäure. Wird Paracotoïn mit Kalilauge erhitzt, so löst es sich mit gelber Farbe, wird bald dunkelgelb, und es tritt der Geruch nach Cumarin auf. Es geht in p-Cumarhydrin über, von dem auch ein Theil in der Lösung zurückbleibt. — Das *p-Cumarhydrin*, $C^{9}H^{8}O^{3}$, bildet farblose, nach Cumarin riechende Blättchen und Blätter, Schmp. 85° (uncorr.); neutral. Löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol, Aceton und Chloroform, spärlich in kaltem, leichter in heissem Wasser. (Neben dem p-Cumarhydrin scheint aus Paracotoïn eine Säure $C^{9}H^{8}O^{4}$ gebildet zu werden. Farblose Krystalle; über 200° schmelzend. Löst sich sehr schwer in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. Aether löst ziemlich schwer. Keine Färbung mit $Fe^{2}Cl^{6}$.) Die Ueberführung des p-Cumarhydrins in p-Cumarin gelang nicht. — Beim Kochen von Paracotoïn mit Barytwasser oder Kalkmilch scheint kein p-Cumarhydrin, sondern nur Paracotoïnsäure zu entstehen. Vortheilhafter aber ist es, die Paracotoïnsäure mittelst Kalihydrat darzustellen. Die *Paracotoïnsäure*, $C^{19}H^{14}O^{7}$, bildet ein schön gelbes amorphes Pulver, leicht in Alkohol und Aether löslich. Die Lösungen zeigen saure Reaction und werden durch $Fe^{2}Cl^{6}$ nicht gefärbt. Schmilzt bei 108° (uncorr.); scheint schon bei 100° Wasser abzugeben und sich zu verändern. In reinem Wasser ist so gut wie unlöslich, in ammoniakalischem Wasser sehr leicht löslich. Sie bildet Salze und neutralisirt Ammoniak oder Kali vollständig. Ammoniaksalz zersetzt sich in wässeriger Lösung unter Abgabe von NH^{3}. Barytsalz und Kalksalz, $(C^{19}H^{13}O^{7})^{2}Ba$ und $(C^{19}H^{13}O^{7})^{2}Ca$, in reinem Wasser ziemlich löslich. Bleisalz, $(C^{19}H^{13}O^{7})^{2}Pb$, gelber, amorpher Niederschlag; ebenso das Silbersalz, das sich ziemlich rasch zersetzt. — *Leucotin*, $C^{34}H^{32}O^{10}$, wiegt unter den krystallisirbaren Bestandtheilen der Cotorinde vor. Kleine, weisse leichte Prismen, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Eisessig löslich. In kochendem Wasser schmilzt es, während ein kleiner Theil sich löst, der beim Erkalten ausfällt. In alkalischem Wasser ist es anscheinend nicht besser löslich. Schmilzt bei 97° (uncorr.); zersetzt sich bei höherer Temperatur. Optisch inactiv; neutral. Mit $Fe^{2}Cl^{6}$ keine Färbung. Von conc. $SO^{4}H^{2}$ wird es mit dunkelgelber Farbe gelöst. Conc. $NO^{3}H$ verwandelt es in ein blau-

grünes Harz und gibt zugleich eine blaugrüne Lösung. Das Leucotin nimmt kein Acetyl auf. Mit Brom liefert es 2 Verbindungen: Dibromleucotin, $C^{34}H^{30}Br^{2}O^{10}$, kleine weisse bei 187° schmelzende Prismen, welche sich sehr schwer in heissem Alkohol, fast gar nicht in kaltem Alkohol lösen. Chloroform, Aether, Aceton und Eisessig lösen etwas besser. Mit $NO^{3}H$ keine Färbung. Tetrabromleucotin, $C^{34}H^{28}Br^{4}O^{10}$, Schmp. 157°; gleicht dem vorigen. — Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht neben Hydrocoton Benzoësäure, Protocatechusäure, Ameisensäure, Cotogenin und Protocatechualdehyd. Das *Cotogenin,* $C^{14}H^{14}O^{5}$, Krystalle vom Schmp. 210°, ist in kaltem Alkohol schwer, etwas besser in heissem Alkohol löslich. Diese Lösungen geben mit $Fe^{2}Cl^{6}$ intensiv grüne Färbung. Sehr schwer in Aether löslich, leichter in Eisessig. Löst sich leicht in NH^{3} und Alkalien; die Lösungen färben sich an der Luft rasch braun. Beim Schmelzen mit KOH verwandelt sich das Cotogenin in Protocatechusäure. Protocatechualdehyd, $C^{7}H^{6}O^{3}$, zeigte den Schmp. 143° (statt 150°). Beim Schmelzen des Leucotins mit KOH entsteht auch das flüchtige *Hydrocoton,* $C^{18}H^{24}O^{6}$ (Dpfd. bestimmt). Weisse Prismen oder Nadeln, welche bei 48—49° (uncorr.) schmelzen. Verdampft schon bei 90—100° erheblich, siedet unzersetzt bei 243°. Es löst sich leicht in Aether, Aceton, $CHCl^{3}$ und Alkohol, wenig in kochendem Wasser. Nahezu unlöslich in Kalilauge. Mit Eisenchlorid färbt es sich nicht, dagegen färbt es mit Chromsäurelösung allmählich blau. Beim Erwärmen mit conc. $NO^{3}H$ geht es in *Dinitrocoton* $C^{18}H^{20}(NO^{2})^{2}O^{6}$ über. Blättchen im durchfallenden Lichte braun, im reflectirten metallglänzend, kupferfarbig; lösen sich mit königsblauer Farbe in Wasser, Alkohol, conc. HCl und $NO^{3}H$. Die wässrige Lösung entfärbt sich nach einigen Stunden und wird braun. Wird das Dinitrocoton auf 100° erhitzt, so verliert es bedeutend an Gewicht; so bald das Gewicht nahezu constand geworden, löst sich der Rückstand mit purpurrother Farbe in HCl. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur erfolgt Explosion; zugleich bemerkt man violette Dämpfe; der Rückstand löst sich ebenfalls purpurfarbig in HCl. Die königsblaue wässrige Lösung des Dinitrocotons wurde durch Zinn und HCl rasch entfärbt. — *Oxyleucotin,* $C^{34}H^{32}O^{12}$; weisse, schwere Prismen vom Schmp. 135,5°, in KOH, NaOH und NH^{3} unlöslich; leicht löslich in kochendem Alkohol oder Eisessig, ziemlich schwer bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroform, Aether, Benzin löslich, recht gut beim Erwärmen. Conc. $NO^{3}H$ färbt sich beim Erwärmen blaugrün, unter Bildung eines gleichgefärbten Harzes. Conc. $SO^{4}H^{2}$ löst

dunkelgelb. Conc. HCl löst bei gewöhnlicher Temperatur spärlich, etwas leichter beim Erwärmen. Beim Erhitzen mit HCl auf 140° entsteht Protocatechusäure und eine Leinengewebe intensiv und dauerhaft dunkelgelb färbende Substanz. Optisch inactiv; Fe^2Cl^6 färbt nicht. Mit Brom zwei Verbindungen: Dibromoxyleucotin, $C^{34}H^{30}Br^2O^{12}$, kurze weisse, von Domen begrenzte Prismen, Schmp. 190—192°. Aeusserst schwer in kochendem Alkohol löslich, etwas besser in kochendem Eisessig, sehr schwer in $CHCl^3$ und Aether. NO^3H gibt keine Färbung. Tetrabromoxyleucotin, $C^{32}H^{28}Br^4O^{12}$, schmilzt bei 159°; gleicht dem vorigen. Wässeriges Kalihydrat ist ohne Einwirkung; beim Schmelzen entstehen: Hydrocoton, Cotogenin, Protocatechualdehyd, Protocatechusäure, Benzoësäure, Ameisensäure. — *Dibenzoylhydrocoton*, $C^{32}H^{32}O^8$. Weisse, meist wetzsteinförmig gekrümmte Prismen vom Schmp. 113°. Destillirt in höherer Temperatur nahezu unverändert. Sehr löslich in kochendem Alkohol; löst sich gut in Aether und Aceton, sehr leicht in $CHCl^3$, fast gar nicht in Petroläther. Eisessig löst spärlich in der Kälte, leicht beim Erhitzen. Löst sich spärlich in kochendem Wasser, ebenso in Kalilauge. NH^3 ist ohne Einfluss. Conc. SO^4H^2 löst dunkelgelb, conc. HCl gelb, conc. NO^3H gibt blaugrüne Lösung und blaugrünes Harz. Fe^2Cl^6: keine Färbung. Beim Schmelzen verflüchtigt sich ein Theil, der Rest liefert Benzoësäure und Hydrocoton. Nebenbei entsteht etwas Cotogenin. Conc. HCl liefert bei 140° ebenfalls Benzoësäure. Einführung von Acetyl gelang nicht. Dibromdibenzoylhydrocoton, $C^{32}H^{30}Br^2O^8$. Zarte weisse bei 147° schmelzende Prismen, leicht löslich in kochendem Alkohol, Aceton und Aether, schwer löslich in der Kälte. $CHCl^3$ und Eisessig lösen mässig, leicht aber beim Erwärmen. NO^3H färbt nicht blaugrün. Tetrabromdibenzoylhydrocoton, $C^{32}H^{28}Br^4O^8$. Grosse octaëdrische Krystalle vom Schmp. 84°. Löst sich leicht in heissem, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform und Aether. NO^3H: ohne Einwirkung. — *Hydrocotoïn*, $C^{15}H^{14}O^4$. Krystallisirt in blassgelben grossen Prismen oder in zarten langen dünnen Nadeln. Spärlich löslich in Petroläther, gut in Aether und namentlich leicht in $CHCl^3$ und Aceton. Neutral, in verdünnter NaOH und in NH^3 löslich. Bleizuckerlösung bewirkt in der ammoniakalischen Lösung gelben, amorphen Niederschlag, der sich beim Auswaschen mit Wasser löst und zersetzt. (Beim Verbrennen verbreitet derselbe einen an Hyacinthen erinnernden Geruch.) Optisch inactiv; Fe^2Cl^6: dunkelbraunrothe Färbung. Conc. NO^3H löst mit blutrother Färbung; conc. SO^4H^2 dunkelgelb. Schmilzt bei 98°, also auch in

kochendem Wasser; dieses löst etwas. Monobromhydrocotoïn, $C^{15}H^{13}BrO^4$. Blassgelbe Nadeln und körnige, kurze monokline Prismen, durch Domen begrenzt. Schmp. 147°. Löst sich gut in Aether, besonders leicht in $CHCl^3$ und heissem Alkohol; kalter Alkohol löst sehr wenig. Fe^2Cl^6: dunkelbraunrothe Färbung. Dibromhydrocotoïn, $C^{15}H^{12}Br^2O^4$, derbe sechsseitige, an den Enden rechtwinklig durch Pinakoïde abgestumpfte, schwefelgelbe Prismen, leicht löslich in $CHCl^3$, Aether, Eisessig und heissem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, fast unlöslich in kochendem Wasser. Fe^2Cl^6: dunelbraunrothe Färbung. — Acetylhydrocotoïn, $C^{15}H^{13}(C^2H^3O)O^4$, weisse Prismen; Schmp. 83°. Sehr leicht in heissem Alkohol, in Chloroform und Aether, weniger gut in Eisessig und fast gar nicht in Petroläther löslich. Fe^2Cl^6: keine Färbung. NO^3H: wie Hydrocotoïn. — Brom bildet daraus Monobromacetylhydrocotoïn, $C^{15}H^{12}(C^2H^3O)BrO^4$. Weisse kurze bei 166° schmelzende Prismen. Löst sich leicht in $CHCl^3$ und kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol, fast gar nicht in Petroläther. Fe^2Cl^6: keine Reaction. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Hydrocotoïn: Hydrocoton und Benzoësäure. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° entsteht Chlormethyl und Benzoësäure neben sehr geringen Mengen einer gelbfärbenden Substanz. — Die *Piperonylsäure* ist in der echten Cotorinde enthalten und in der Paracotorinde. (Vgl. über diese und deren Derivate den vorigen Bericht.) Wird die Säure mit $CHCl^3$ und Brom bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so erfolgt keine Aufnahme des letztern. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie nicht verändert. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung. Beim Kochen mit Kaliumpermanganat erfolgt erst auf Zusatz von Schwefelsäure Veränderung. Conc. SO^4H^2 löst mit gelber Farbe, die rasch dunkler wird; Wasser fällt dann dichten, gelben, amorphen Niederschlag; daneben ensteht Protocatechusäure. — Nach J. und H. ist das Hydrocoton ein sechssäuriger Alkohol, von welchen Dibenzoylhydrocoton $C^{18}H^{22}O^4\ (C^7H^5O^2)^2$, Leucotin $C^{18}H^{20}O^2\ (C^7H^5O^2)^2\ (CHO^2)^2$ und Oxyleucotin $C^{18}H^{20}O^2\ (C^7H^5O^2)(C^7H^5O^4)\ (CHO^2)^2$ deriviren. Cotoïn ist vielleicht $CHO_C^{14}H^9(OH)^3_O_C^7H^5O$, Hydrocotoïn $C^{14}H^{14}O^2\ (OCH^3)^2\ (OC^7H^5O)^2$. Paracotoïn scheint ein Derivat der Protocatechusäure zu sein.

Aetherisches Oel der Paracotorinde (J. Jobst und O. Hesse [1])). Das frisch bereitete Paracotol ist leicht beweglich, farblos, reagirt neutral und riecht äusserst angenehm. Besitzt bei 15° ein specif.

---

1) Ann. Ch. **199**, 75.

Gewicht von 0,9275 und dreht bei derselben Temperatur in 100 Mm. dicker Schicht die Ebene des polarisirten Lichtes 2,12° nach links. Es gab bei wiederholter fractionirter Destillation fünf verschiedene Substanzen, die in α- und β-Paracoten, α-, β- und γ-Paracotol unterschieden werden. (Bei der Aufbewahrung des Oels schien sich Ameisensäure zu bilden.) — α-Paracoten, $C^{12}H^{18}$. Leicht bewegliches, stark Licht brechendes Oel, Sdp. 160° (uncorr.). Besitzt durchdringenden, aromatischen, an Bittermandelöl und Terpentinöl erinnernden Geruch, zeigt bei 15° ein spec. Gew. von 0,8727 und ein Drehungsvermögen von $\alpha(_D) = +9,34°$. Bildet keine Verbindung mit HCl oder $NaHSO^3$. Von KOH und Wasser wird es nicht gelöst. Conc. SO^4H^2 färbt es schön roth und scheidet allmählig ein Oel ab, welches blaue Fluorescenz zeigt. Dampfd. 5,17 statt 5,28. — β-Paracoten, $C^{11}H^{18}$. Leicht bewegliches Oel von schwachem angenehmem Geruch, besitzt ein spec. Gew. von 0,8846 bei 15° und bei derselben Temperatur ein Drehungsvermögen $\alpha(_D) = -0,63$. Sdp. 170—172°. Absorbirt HCl-gas nicht. In conc. SO^4H^2 löst es sich mit dunkelrother Farbe, wobei allmählig ein blau fluorescirendes Oel abgeschieden wird. Dampfd. 4,83 statt 4,87. — α-Paracotol, $C^{16}H^{24}O$. Siedet bei 220—222°, ist ein schweres Oel, das bei 15° ein spec. Gew. von 0,9262 hat. Es bricht das Licht ziemlich stark; Drehungsvermögen bei 15° $\alpha(_D) = -11,87°$. Besitzt schwachen Geruch, gibt mit conc. H^2SO^4 eine salbenartige rothe Masse, mit conc. NO^3H ein gelbes Harz. An der Luft färbt es sich allmählig gelb. Brom wird äusserst lebhaft absorbirt, wobei sich das Oel nach und nach grün und schmutzig grau färbt. Ueber den Siedpunkt erhitzt, färbt es sich gelb und wird zum Theil zersetzt. Dampfd. 6,17 statt 7,18. — β-Paracotol, $C^{28}H^{40}O^2$. Siedet bei 236°, ist ein farbloses Oel von schwach aromatischem Geruch, bricht das Licht stark. Spec. Gew. bei 15° 0,9526; Drehungsvermögen bei 15° $\alpha(_D) = -5,98°$. Brom wird lebhaft absorbirt, dabei färbt sich dzs Oel anfänglich blau, dann schmutzig grün. Conc. NO^3H bildet beim Kochen unter Entwicklung von rothen Dämpfen ein rothes Harz. Concentrirte SO^4H^2 löst mit rother Farbe. KOH, NH^3 und $NaHSO^3$ wirken nicht ein. Dampfd. 12,80. — γ-Paracotol, $C^{28}H^{40}O^2$. Siedet bei 240—242°. Drehungsvermögen bei 15° $\alpha(_D) = -0,52°$; spec. Gew. bei 15° 0,9650. Besitzt äusserst schwachen, nicht unangenehmen Geruch, ist farblos, färbt sich aber an der Luft bald gelb. Verhält sich zu SO^4H^2, NO^3H, KOH, NH^3 und $NaHSO^3$ wie β-Paracotol. Brom wird heftig (mit Knall) absorbirt. Das Oel

färbt sich dabei rasch blau, nach Kurzem violettroth und endlich nach etwa 12 Stunden dunkelgrün. Dampfd. 10,81—11,35.

Daphnetin (C. Stünkel [1]), aus Daphnin nach den Angaben Zwenger's dargestellt, zeigte durchweg die von Zwenger angegebenen Eigenschaften. Es schmilzt bei 253—256° (uncorr.), hat die Zusammensetzung $C^9H^6O^4$ und scheint ein Dioxycumarin zu sein. Beim Schmelzen mit KOH wurden keine bestimmten Resultate erhalten. Essigsäureanhydrid, ebenso Acetylchlorid führen das Daphnetin in ein Monoacetyldaphnetin, $C^9H^5(C^2H^3O)O^4$, über. Krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in langen Prismen oder kleinen glänzenden Nadeln. Schmp. 129—130° (uncorr.). Aeusserst leicht löslich in Eisessig, Aether, Chloroform und Benzol, schwieriger in Alkohol. Gegen Alkalien nicht sehr beständig. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenoxydsalze nicht grün gefärbt. Brom führt es in Tetrabrommonoacetyldaphnetin, $C^9HBr^4(C^2H^3O)O^4$, über. Krystalle, unlöslich in Weingeist, Aether, Chloroform etc. Schmilzt bei ca. 290° unter Zersetzung. Monobenzoyldaphnetin, $C^9H^5(C^7H^5O)O^4$, bildet feine, weisse, warzenförmig gruppirte Nadeln vom Schmp. 149—150°. Unlöslich in Wasser und Aether, löst sich schwierig in siedendem Alkohol, leicht dagegen in Eisessig, Benzol und Chloroform. Salzsäure spaltet aus Daphnetin kein Chlormethyl ab.

Parsons [2]) berichtet über *Eupatorium perfoliatum.* Es enthielt einen nicht krystallisirbaren Bitterstoff, eine indifferente krystallinische Substanz, einen Gerbstoff, wenig ätherisches Oel etc.

Aus Dekamali Harz von Gardenia lucida haben G. Stenhouse und C. E. Groves vor einiger Zeit [3]) *Gardenin* dargestellt. Dieselben haben das Dekamali-Harz nun einer genaueren Untersuchung unterworfen [4]). Dieses enthält ein flüchtiges, hauptsächlich aus einem bei 158° siedenden Terpene bestehendes, aromatisch, Knoblauch-ähnlich riechendes Oel. Die alkoh. Lösung des Harzes gibt beim Stehen und Verdunsten Krystalle von Gardenin, welches aus Benzol und Chloroform umkrystallisirt nach der Formel $C^{14}H^{12}O^6$ zusammengesetzt ist. Mit Salpetersäure oxydirt liefert es rothe Krystalle von Gardeninsäure, $C^{14}H^{10}O^6$, Schmp. 223°. Unlöslich in Wasser, Petroleumspirit und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Aether oder Benzol, leicht in kalten verdünnten Alkalien. Mit Eisessig gekocht gibt es Diacetylgardeninsäure, $C^{14}H^8(C^2H^3O^2)^2O^6$, aus

1) Berl. Ber. 12, 109.
2) Arch. Ph. [3] 15, 557 aus Amer. J. of Pharm. 1879, 342.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 533.
4) Ch. Soc. J. 1879, 688.

Essigsäure in langen, glänzenden, orangerothen Nadeln krystallisirend, Schmp. 244°. Unlöslich in Wasser, Petroleum und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Aether und Benzol, sehr wenig löslich in heissem Alkohol, aber leichter in siedendem Chloroform oder in Eisessigsäure. In Natronlauge mit purpurrother Farbe löslich, dunkelbraun in Schwefelsäure. — Mit wässriger schwefliger Säure geht Gardeninsäure in Hydrogardeninsäure über, $C^{14}H^{14}O^{6}$. Dieselbe schmilzt bei 190°, krystallisirt aus Alkohol in platten, glänzenden Nadeln, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Essigsäure. Mit Oxydationsmitteln liefert sie wieder Gardeninsäure.

H. Flowers [1]) untersuchte das *Lactucarium* von Lactuca canadensis. — *Lactucarin* bildet farblose, nadelförmige Krystalle, sternförmig oder einander überkreuzend und überkantend gruppirt. Geschmacklos, wenig in kaltem Alkohol, löslich in siedendem Alkohol, Petroleumbenzol, Aether, $CHCl^{3}$. Schmp. 79,5°; verflüchtigen sich bei höherer Temperatur. — *Lactucin* ist in Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol und Essigsäure: schmutzig weisse Schuppen. — *Lactucasäure* wird durch Bleiessig gefällt, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Färbt Lackmus roth, hat scharfen bittern Geschmack, ist in kaltem und heissem Alkohol löslich, unlöslich in Petroleumbenzol, CS^{2}, Aether und $CHCl^{3}$; hat bläulichgrüne Farbe. — *Lactopikrin:* braune amorphe Masse von starkem, rein bitterem Geschmack; löslich in Alkohol, $CHCl^{3}$, Aether und Wasser. Wird durch Bleisalze nicht gefällt. — Ausserdem war Kautschuk vorhanden; ein durch Aether extrahirbares, gelbes Pulver, dem Lactucarin ähnelnd, und noch andere nicht näher charakterisirte Stoffe.

Das *Lactucon* (aus dem Lactucarium dargestellt), bildet nach Wigmann [2]) Warzen, aus Nädelchen bestehend, Schmp. 296°, nach dem Schmelzen amorph. In Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Petroleum. Formel: $C^{14}H^{24}O$. Essigsäureanhydrid bildet damit kein Acetat. Bei Einwirkung von Phosphorpentasulfid entsteht ein bei 247—252° siedender flüssiger Kohlenwasserstoff $C^{14}H^{22}$.

Limonin und *Columbin* sind nach E. Paternò und A. Oglialoro [3]) nicht identisch. — Das Limonin, durch Extraction mit verdünntem Alkohol aus dem Samen von Orangen und Limonen dargestellt, mit CS^{2} gereinigt und aus Eisessig und siedendem Alko-

1) Arch. Ph. [3] **15**, 555 aus Amer. J. of Pharm. 1879, 343.
2) Berl. Ber. **12**, 10 mitgetheilt von N. Franchimont.
3) Gaz. ch. it. **9**, 64; Berl. Ber. **12**, 685.

hol umkrystallisirt, wurde in prachtvollen Blättchen, farblos und glänzend, vom Schmp. 244° erhalten und zeigte die Zusammensetzung $C^{26}H^{30}O^{8}$. — Das Columbin, aus der Columbowurzel mit Aether extrahirt, mit kaltem Aether gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, wurde in gut ausgebildeten, kleinen Prismen vom Schmp. 182° erhalten. Formel: $C^{21}H^{22}O^{7}$. Nebenbei wurde eine in Alkohol weniger lösliche Verbindung erhalten, die aus Eisessig in kleinen Prismen vom Schmp. 218—220° krystallisirte. Sowohl Columbin als der zweite Körper lösen sich beim Sieden in wässriger Kalilauge und scheinen zwei verschiedene Säuren zu liefern,

Naringin (Hesperidin de Vry). E. Hoffmann [1]) berichtet über diesen von de Vry aus den Theilen von Citrus decumana (Pompelmuse) isolirten Bitterstoff. Bei der durch Destillation der Blüthen mit Wasser erfolgenden Darstellung des ätherischen Oeles scheidet sich aus dem Destillationsrückstand das Naringin in nadelförmigen Krystallen aus. Weisse, schiefe, rhombische Prismen: $C^{23}H^{26}O^{12} + 4H^{2}O$. Schmilzt bei 100° im Krystallwasser; die entwässerte Substanz schmilzt bei 171°. Löst sich nach de Vry in etwa 300 Th. kaltem Wasser auf, in der Wärme fast in jedem Verhältniss (übersättigte Lösungen bildend). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in $CHCl^{3}$, Aether, ätherischen Oelen und Benzol. Von rein bitterem Geschmack. Dreht links; nach de Vry: $\alpha j =$ —64,57°. Bleiacetat fällt wässrige Lösungen nicht, basisches Bl. nur heissgesättigte. $Fe^{2}Cl^{6}$ färbt braunroth. $HgCl^{2}$ und $AgNO^{3}$ fällen nicht. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reducirt. Alkalien lösen Naringin unter Gelbfärbung. Säuren scheiden es wieder krystallinisch aus; doch wird je nach der Dauer der Einwirkung ein Theil des Naringins in ein intensiv gelb gefärbtes, den Krystallen anhaftendes und sie citronengelb färbendes Zersetzungsproduct verwandelt. Mit Metalloxyden geht das Naringin lose Verbindungen ein; die der reinen und Erdalkalien werden durch Alkohol amorph gefällt. Kalkwasser, das in der Wärme mit Naringin gesättigt wurde, erstarrt in der Kälte zur Gallerte. Verdünnte Säuren spalten das Naringin in einen krystallinischen Körper und einen mannitähnlichen Zucker. Beim Schmelzen mit KOH entsteht keine Protocatechusäure. Das »Hesperidin de Vry« ist sonach mit dem Aurantiin nicht identisch [2]).

---

1) Arch. Ph. [3] 14, 139.

2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 378.

Zur *Chemie der Päonien* (Dragendorff[1]). I. Samen der Paeonia peregrina. Dragendorff und Stahre[2]). II. Quantitative Analyse der Päoniensamen. L. Stahre[3]). III. Zusammensetzung der Radix paeoniae peregrinae. K. Mandelin und G. Johannsen[4]). — In dem Samen von Paeonia peregrina ist ein Alkaloïd vorhanden, das, abgesehen von seiner Leichtzersetzlichkeit, keine Beziehungen zu den Alkaloïden der Aconite und des Delphinium erkennen lässt. Ist in weinsäurehaltigem Alkohol fast unlöslich. Der chemische Charakter der Päonien beruht auf der Gerbsäure, dem Paeoniotannin und Paeoniofluorescin. Das Paeoniofluorescin scheint im Verlaufe des Wachsthums aus dem Gerbstoff zu entstehen, wie es selbst sich weiter in Paeoniabraun umwandelt. Paeoniafluorescin, $C^{12}H^{10}O^{3} + H^{2}O$. Paeoniabraun, $C^{12}H^{10}O^{3} + H^{2}O$. In der Samenschale ist noch das indifferente Paeoniaharz, $C^{24}H^{34}O^{3} + H^{2}O$, und die Paeoniaharzsäure, $C^{48}H^{70}O^{7} + 2^{1}/_{2}H^{2}O$, enthalten. In dem unreifen Samen findet sich das Paeoniakrystallin, $C^{24}H^{34}O^{7} + H^{2}O$ nadelförmige Krystalle. — Bezüglich des Näheren über diese Stoffe sei auf die Abhandlung verwiesen.

A. Oglialoro[5]), über die charakteristischen *Reactionen des Pikrotoxins* und einiger Derivate.

Pikrotoxin. (E. Paternò und A. Oglialoro[6]). *Pikrotoxidhydrat* erhält man leicht durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Pikrotoxin. Bei Einwirkung von Benzoylchlorid entsteht das Monobenzoylderivat, $C^{15}H^{17}O^{7}$ $(C^{7}H^{5}O)$. Krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 230° (corr.). P. und O. erklären deshalb das Acetylderivat ebenfalls als Monoacetylverbindung. — Einführung von Wasserstoff in das Pikrotoxin gelang nicht. — Bei Einwirkung von essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf Pikrotoxin entsteht eine Verbindung $C^{19}H^{20}O^{8}$. Hübsche, kleine, farblose Prismen vom Schmp. 248° (corr.), mässig löslich in siedendem Alkohol, wenig in kaltem. Löst sich reichlich in Chloroform, wenig in Aether und etwas in Wasser. Spaltet mit Kalilösung oder mit Wasser (bei 150°) Essigsäure ab. (Pikrotoxin liefert unter gleichen Umständen keine Essigsäure.) Scheint mit Brom und Bromwasserstoff Additionsproducte zu bilden. Das Bromid, $C^{19}H^{20}O^{8}Br^{2}$, bildet abgeplattete, farblose, kleine Prismen, löslich in Alkohol und Aether und noch besser in

1) Arch. Pharm. [3] **14**, 412; 548.
2) Arch. Pharm. [3] **14**, 413.
3) Arch. Pharm. [3] **14**, 531.
4) Arch. Pharm. [3] **14**, 535.
5) Gaz. ch. it. **9**, 113.
6) Gaz. ch. it. **9**, 57; Berl. Ber. **12**, 685; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 399; 1877, 536.

$CHCl^3$. Schmilzt bei 180° etwa, unter Entwicklung von BrH. — Das bei Einwirkung von Bromwasserstoff entstehende Product krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen farblosen Prismen vom Schmp. 150° (ca.). — Neben dem $C^{19}H^{20}O^8$ entsteht bei Einwirkung von $NaC^2H^3O^2$ und Acetanhydrid noch in geringer Menge ein krystallinisches Acetylderivat vom Schmp. 227°.

H. Smorawski [1]) erhielt beim Schmelzen des *Rhamnetins* mit Kali: Protocatechusäure, Phloroglucin und eine Substanz, welche Alkalien intensiv roth färbte. Auch bei Reduction des Rhamnetins mit Natriumamalgam wurden Protocatechusäure und Phloroglucin erhalten.

Im *Scillaextract* sind nach E. Merck [2]) drei Stoffe enthalten: Scillipikrin, Scillitoxin und Scillin. Scillipikrin, gelblich-weisses, amorphes, leicht in Wasser lösliches Pulver von bitterm Geschmack. Scillitoxin, »das eigentlich active Princip«, ist ein amorphes, zimmtbraunes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Weingeist. Scillin, hellgelbes, krystallinisches und geschmackloses Pulver. Vgl. Sinistrin Kohlehydrate und Scillaïn Glycoside.

Farbstoffe. W. Thörner [3]) berichtet Näheres über seinen *chinonartigen Farbstoff* (aus *Agaricus atratomentosus)*, den er geneigt ist als Methyldioxynaphtochinon, $CH^3\text{-}C^{10}H^3(O^2)(OH)^2$, anzusprechen. — Bezüglich der optischen Eigenschaften vgl. die Abhandlung. — Der Körper ist leicht löslich mit schmutzig gelber Farbe in Alkalien, dagegen fast unlöslich in Kalk- und Barythydrat. Die Alkalisalze konnten nicht krystallinisch erhalten werden. Versetzt man die heisse alkoholische Lösung mit conc. Ammoniak im Ueberschuss, so scheidet sich momentan das Ammoniumsalz als schmutzig grüner Körper aus, während die Flüssigkeit eine violette Färbung annimmt. Krystallinisches Pulver, in Aether, CS^2, $CHCl^3$, C^6H^6, Toluol, Ligroïn unlöslich, in Alkohol und Aceton kaum löslich, in verdünntem Alkohol und Wasser mit schön violetter Farbe leicht löslich. Die Verbindung wird durch Säuren und auch freiwillig an der Luft wieder in das Chinon übergeführt. — Th. bespricht nun das Verhalten zu Metallsalzen. Die Bariumverbindung bildet ein schmutzig fleischfarbiges Pulver, aus mikroskopischen Blättchen oder Säulchen bestehend. (Scheint im Gemenge zu sein.) Brom wirkt leicht auf das Chinon ein. Der Benzoësäureäther

---

1) Berl. Ber. **12**, 1595.
2) Ph. Z. Russl. **18**, 337; Arch. Pharm. [3] **14**, 564 aus Merck's Circular.
3) Berl. Ber. **12**, 1630; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 502.

scheint in gelben Nadeln zu krystallisiren und bei 285° zu schmelzen. Oxydationsmitteln zersetzen gewöhnlich gänzlich, nur verdünnte Salpetersäure bildet neben einem gelben Nitrokörper: Pikrinsäure und Oxalsäure. Der als Nebenproduct erhaltene Nitrokörper ist ein gelbes, kaum krystallinisches Pulver vom Schmp. 255—260°; in Alkalien und Ammoniak mit weinrother Farbe löslich. Bei Einwirkung von Reductionsmitteln scheinen das Chinhydron und das Hydrochinon zu entstehen; aber es wurde auch ein bei 162 bis 164° schmelzender Körper erhalten, der nicht in das ursprüngliche Chinon zurückzuführen war. Die Reduction mit Zinkstaub lieferte keine Resultate. Neben dem Chinon scheint in Ag. tom. noch eine bei 54° schmelzende Fettsäure enthalten zu sein.

Den *Farbstoff* des *Sandel-* und des *Caliaturholzes* hat Sicherer [1]) isolirt und durch Ueberführen in die Bleiverbindung gereinigt. Der Schmelzpunkt der (unkrystallinischen) Verbindung, $C^{17}H^{16}O^{6}$, liegt bei 104—105°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, ätzenden und kohlensauren Alkalien und wird aus den beiden letzteren Lösungen durch Salzsäure gefällt. In Aether sehr schwer löslich, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Beim Schmelzen mit KOH entstand neben geringen Mengen eines sehr flüchtigen Körpers (mit dem Geruch des Rosenholzes) Essigsäure, Resorcin und wahrscheinlich Protocatechusäure und Brenzcatechin, Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150—180° wurde aus $C^{17}H^{16}O^{6}$ eine Methylgruppe (als $CH^{3}Cl$) abgespalten. Nebenbei entstanden: ein in Alkohol löslicher Körper, $C^{8}H^{10}O^{5}$; eine in Alkohol unlösliche schwarze Masse, in Aetzalkalien löslich, durch CO^{2} fällbar; ein in Aether löslicher, in farblosen Nadeln krystallisirender Körper. Dieser war mit Wasserdämpfen flüchtig, gab mit $Fe^{2}Cl^{6}$ keine Färbung und mit Bromwasser einen Niederschlag von glänzenden Nädelchen (Schmp. 81°). Durch Erhitzen mit Wasser auf 180° wird der Farbstoff nicht verändert. Bei Einwirkung von kochender Salpetersäure entsteht neben Oxalsäure Pikrinsäure (oder vielleicht Styphninsäure). Durch Kaliumpermanganat wird neben Essigsäure und Oxalsäure Vanillin (?) gebildet. Reductionsmittel scheinen auf den Farbstoff nicht zu wirken. Jodwasserstoff wirkt wie Salzsäure; aus dem dabei bleibenden Rückstande scheinen bei Einwirkung von JH und Phosphor aromatische Kohlenwasserstoffe zu entstehen. Bei Einwirkung von Acetylchlorid scheint ein Acetylderivat zu entstehen.

Chlorophyll. Aus Grasblättern, denen durch mehrtägige Be-

1) Berl. Ber. 12, 14. Mitgetheilt von N. Franchimont.

handlung mit Aether das Wachs entzogen war, erhielt F. Hoppe-Seyler[1]) durch heissen Alkohol eine Lösung von 2 Farbstoffen, die beide ohne Schwierigkeit krystallisirt erhalten werden. Der eine in Alkohol sehr schwer, auch in Aether nicht leicht lösliche Farbstoff scheidet sich bei mässiger Concentration in sehr schön grünlich weiss silberglänzenden vierseitigen, meist verzogen quadratischen Tafeln aus, die im durchfallenden Lichte schön roth erscheinen. H.-S. hält ihn für identisch mit Bougarel's Erythrophyll[2]). Der zweite Farbstoff wird beim Abdampfen und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Aether oder heissem Alkohol in mikroskopischen, gewundenen Nadeln und Blättchen von dunkelgrüner Farbe im auffallenden, brauner Farbe im durchfallenden Lichte erhalten. Letzterer Farbstoff, das *Chlorophyllan*, hat die Consistenz von weichem Wachs, ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, leicht löslich in Aether und Chloroform. Die Lösungen zeigen sehr intensiv die rothe Fluorescenz des Chlorophylls. (Ueber das weitere optische Verhalten ist die Abhandlung zu vergleichen.) Er kann ohne Gewichtsänderung auf 110° erhitzt werden und schmilzt bei höherer Temperatur, worauf bei stärkerem Erhitzen Zersetzung eintritt. Zusammensetzung im Mittel: C 73,4; H 9,7; N 5,62; O 9,57; P 1,37; Mg 0,34 %.

A. Gautier[3]) erinnert daran, dass er der Pariser chem. Gesellschaft bereits vor zwei Jahren[4]) die Entdeckung des *krystallisirten Chlorophylls* angezeigt habe, und gibt Näheres über seine Krystalle. Bezüglich der Darstellung sei bemerkt, dass G. (nach verschiedenen vorhergegangenen Extractionen) den Farbstoff der Blätter von Spinat etc. der alkoholischen Lösung durch Thierkohle entzieht. Diese gibt dann an schwachen Alkohol einen gelben, theilweise krystallinischen Stoff ab, den schon beobachteten Begleiter des Chlorophylls, den G. mit dem Chrysophyll Hartsen's[5]) identisch glaubt. Zuletzt nimmt G. das Chlorophyll durch Aether oder Petroläther aus der Thierkohle auf. Es bildet platte Nädelchen, grün im reflectirten Lichte; etwas weich. Im durchscheinenden Lichte sind sie grün oder lila. Im zerstreuten Tageslicht werden die Krystalle grünlichbraun, anscheinend unter Oxydation. (Nach zwei Jahren war eine Probe fast farblos). Das Chlorophyll steht dem Bilirubin sehr nahe. Es ist Eisenfrei. G. hält es für iden-

1) Z. phys. Ch. 3, 339; Berl. Ber. 12, 1555.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 537.
3) Bull. soc. chim. 32, 499; 546. Compt. rend. 89, 861.
4) Bull. soc. chim. 28, 147.
5) C.Bl. 1872, 524; vgl. auch Jahresb. 1875, 397.

tisch mit Hoppe-Seyler's Chlorophyllan. (Bezüglich des Weiteren sei auf die Abhandlung selbst verwiesen). Prioritätsreclamationen von A. Trécul[1]) (1865); Bemerkungen hiezu von Chevreul[2]); Entgegnung A. Gautier's[3]).

Pringsheim[4]) Lichtwirkung und Chlorophyllfunction in der Pflanze. Ueber das *Hypochlorin* und die Bedingungen seiner Entstehung in der Pflanze.

Bei der trocknen Destillation des *Hämatoxylins* erhielt Rich. Meyer[5]) Pyrogallusssäure und Resorcin. Nach E. A. Letts[6]) sind die Kalium- und Natriumverbindung des Hämatoxylins weiss und wenig löslich in Alkohol. Die Bariumverbindung ist gleichfalls von weisser Farbe und wenig löslich in Wasser. Die Körper sind krystallinisch. — Beim Erhitzen von Hämatoxylin (2 Mol.) mit Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) auf 150—170° entsteht ein braunes, amorphes Phtaleïn, $C^{40}H^{30}O^{14}$. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Gibt mit Kalilauge und Ammoniak eine purpurrothe Färbung (von verschiedener Nuance).

T. L. Phipson[7]), Farbstoff der Palmella cruenta. *Palmellin*; zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Hämoglobin. Nebenbei Xanthophyll und Chlorophyll. Ausserdem *Characin*, ein campherartiger Stoff.

A. und G. de Negri[8]) haben aus den Wassermelonen (Cucumis Anguria) einen rothen krystallinischen Farbstoff isolirt, den sie *Rubidin* nennen. Löslich in Aether, Benzol, $CHCl^3$ und CS^2; unlöslich in Wasser, Alkohol und Amylalkohol, Geht durch conc. SO^4H^2 oder NO^3H in Blau über; NH^3 wirkt nicht ein. Färbt Wolle nicht direct. Die Lösungen geben ein charakteristisches Absorptionsspectrum. Scheint auch in den Paradiesäpfeln vorzukommen. Ist mit dem Farbstoff der rothen Rüben nicht identisch.

C. O. Harz[9]), *Spergulin*, ein neuer fluorescirender Stoff aus Spergula-Arten.

Harze. Bei Destillation des *Ammoniakgummi's* über Zinkstaub erhielt G. L. Ciamician[10]) m- und p-Xylol, m-Aethyltoluol und einen Kohlenwasserstoff $C^{13}H^{20}$, Spd. 235°, vielleicht ein Heptylbenzol. Farblose Flüssigkeit von angenehmem, gewürzhaftem Geruch; erstarrt in der Kältemischung nicht und gibt mit Pikrinsäure keine

1) Compt. rend. **89**, 883; 972.
2) Compt. rend. **89**, 917.
3) Compt. rend. **89**, 989.
4) Berl. Monatsb. 1879, 532; 860.
5) Berl. Ber. **12**, 1392.
6) Berl. Ber. **12**, 1651.
7) Compt. rend. **89**, 316; 1078.
8) Gaz. ch. it. **9**, 506.
9) C.Bl. 1879, 24.
10) Berl. Ber. **11**, 1658; Wien. Anz. 1879, 43. Nebst den früheren Arbeiten auch Gaz. ch. it. **9**, 304.

krystallinische Verbindung. Gibt bei Oxydation neben Harzen in geringer Menge: Benzoësäure, Essigsäure und vielleicht Propionsäure. — Ferner entstand aus dem Ammoniakharz ein o-Aethylphenolmethyläther. Sdp. 190—192°. Gelblich gefärbte, süsslich aromatisch-ätherisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser; erstarrt in der Kältemischung nicht. In Wasser kaum, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich; wird von wässrigem und alkoh. KOH selbst beim Sieden nicht angegriffen. Es gelang durch Na oder schmelzendes KOH daraus das o-Aethylphenol und aus letzterem auch die Salicylsäure zu erhalten. Das Phenol ist ein fast farbloses, etwas dickflüssiges Oel von rein phenolartigem Geruch und brennend aromatischem Geschmack. Wurde in der Kältemischung nur dickflüssiger. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich; seine wässrige Lösung gibt mit Fe^2Cl^6 missfarbige, unbedeutende Reaction. Siedet bei etwa 220°.

G. Ciamician [1]), Destillation des *Elemiharzes* über Zinkstaub.

Bernardinit, ein harzartiges Mineral aus San Bernardino (Californien). J. M. Stillmann [2]). Enthält hauptsächlich sehr sauerstoffreiche Verbindungen von saurem Charakter, in Kalilauge löslich und durch Säuren fällbar; ausserdem eine wachsartige Substanz von intensiv bitterem Geschmack. (Vgl. auch pag. 111.)

Ein von Czegka in der *tertiären Braunkohle* des Köflacher Reviers (in zolldicken Schichten) aufgefundenes *Harz* gehört nach C. Dölter [3]) zu den Retiniten. Dunkelbraun, von muschligem Bruch; an den Kanten röthlich durchscheinend. Zusammensetzung $C^{29}H^{43}O^2$; wird beim Reiben electrisch und schon bei 25° klebrig. Ist in Aether leicht löslich, ebenfalls löslich in CS^2, unlöslich in Weingeist.

Im *Gummigutt* fand D. Costelo [4]) »Harz« und »Gummi«. — Das schön röthlichbraune, durchscheinende, spröde, leicht zu gelbem Pulver zerreibliche »Harz« ist die Gambogasäure. Löst sich in Alkohol und Aether mit saurer Reaction. Sie löst sich in $CHCl^3$, CS^2, NH^3 und KOH-lösungen, theilweise in Petroleumbenzin. Sie bildet mit Basen Salze. — Es werden die Verbindungen mit NH^4, Na, Ba, Sr, Ca, Pb, Ag, Cu, Fe besprochen. — Bei Einwirkung von Salpetersäure auf das Harz wurde ein gelbes, in Alkohol, Aether und $CHCl^3$ lösliches Pulver erhalten. — Beim Kochen der Lösung

1) Wien. Ber. 77, II. 443; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 505.
2) Berl. Ber. 12, 567.
3) Ch. Z. 1879, 783 aus Mittheilung naturw. Ver. Steiermark 1879.
4) Arch. Ph. [3] 14, 553 aus Amer. J. of Pharm. 1879, 174; vgl. Gmelin IV. 1821.

des »Gummi's« mit Salpetersäure wurden kleine Krystalle neben einem amorphen röthlichen Farbstoff erhalten.

C. Etti [1]), *Kinogummi.*

Dragendorff [2]) beschreibt ein krystallinisches *Harz* $C^{20}H^{30}O^{3}$, das sich aus Oel von *Pinus Pumilio* bei jahrelangem Stehen halbgefüllter Flaschen abgesetzt hatte, und knüpft daran Betrachtungen über die Bildung der Harze aus Oelen. — Das Harz $C^{20}H^{30}O^{3}$ bildet weisse, nadelförmige, seideglänzende Krystalle, schmilzt noch nicht bei 260°, flüchtig. Löslich in Alkohol, Aether, Benzin und Terpentin, in Petroleumäther nur spurweise, in kalter Natronlauge unlöslich.

Nach J. Guareschi [3]) ist *Podophyllin* ein Gemenge eines in Aether löslichen Harzes und eines darin unlöslichen Glycosides. Es enthält keinen Stickstoff. Beim Schmelzen mit KOH liefert Podophyllin: Protocatechusäure, p-Oxybenzoësäure und Brenzcatechin.

Evonymin (aus der Rinde von Evonymus atropurpureus), Iridin (aus dem Rhizom von Iris versicolor) und *Septandrin* (aus dem Rhizom von Veronica oder Septandra Virginica oder dem wässrigen Infus der Pflanze) sind dem Podophyllin ähnlich [4]).

Ueber das *Harz von Quebracho colorato* (von Aspidosperma Quebracho colorato Schlechtendahl; Loxopterigium Lorentii Grisebach.) (N. Arata [5])). Rubinrothe Ausschwitzung; geruchlos; schwach adstringirend. Spec. Gew. bei 15° 1,3756. Gleicht dem Colophonium, doch zerbrechlicher. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther; wenig löslich in Amylalkohol und Essigsäure. Unlöslich in Benzol, CS^2, $CHCl^3$ und Terpentin. Kaum löslich in kaltem Wasser und Aether. Man erhält jedoch eine smaragdgrüne ätherische Lösung, wenn man Quebrachoharz und Wasser mit Aether schüttelt. Heisses Wasser löst vollständig; beim Erkalten scheidet sich ein Theil aus, der andere bleibt gelöst. — Bei trockner Destillation entsteht Brenzcatechin, bei Einwirkung von NO^3H Oxalsäure und Trinitrophenol; Schmelzen mit KOH liefert Protocatechusäure und Phloroglucin.

Eiweissartige Pflanzenstoffe. H. Ritthausen [6]), *Stickstoffgehalt* der Pflanzeneiweisskörper nach den Methoden von Dumas und

1) Wien. Ber. **78,** II. 561; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 500.
2) Arch. Ph. [3] **14,** 50.
3) Berl. Ber. **12,** 682. (aus Accad. di Lincei Vol 3?).
4) Arch. Ph. [3] **15,** 267 aus The Pharm. Journ. and Trans. 1879, 988.
5) Gaz. ch. it. **9,** 90 aus Anales de la Sociedad Cientifica Argentina 1878.
6) C.Bl. 1879, 36 aus Pflügers's Arch. **18,** 236.

Will-Varrentrapp. Die Dumas'sche Methode ist vorzuziehen. — R. gibt auch die nach diesen Bestimmungen corrigirten procentischen Zusammensetzungen von Conglutin aus Mandeln und gelben Lupinen, von Legumin aus Hülsenfrüchten und Hafer, sowie von Maisfibrin. — — O. Kellner [1]), *Gehalt der grünen Pflanzen* an Eiweissstoffen und Amiden, und über die Umwandlungen der Salpetersäure und des Ammoniaks in den Pflanzen. — — E. Schulze und J. Barbieri [2]), über die *Eiweisszersetzung in Kürbiskeimlingen.* — — *Leim* etc. Verhalten gegen *Chromate.* Vgl. pag. 500.

Gährung; Fermente; Hefe. M. Nencki [3]); J. W. Gunning [4]) *Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei fehlendem Sauerstoff.* M. Nenki [5]), gibt es *Bacterien* oder deren Keime in den *Organen gesunder lebender Thiere?* — — M. Nencki und F. Schaffer [6]) *Chemische Zusammensetzung der Fäulnissbacterien.* — — E. Reichardt [7]), Verbreitung der *Pilze* als *Gährungserreger.* — — N. Sieber [8]) *antiseptische Wirkung der Säuren.* — — V. Bovet [9]) antiseptische Eigenschaften der Pyrogallussäure. — — Nach J. Schiel [10]) verhindert der *galvanische Strom* das Entstehen der *Bacterien*, ohne die Gährung zu beeinträchtigen. — — *Wirkung hoher Temperaturen* und der Dämpfe der *Carbolsäure* auf *organische Körper.* C. v. Than [11]) kommt zu dem Schlusse, dass eine Erwärmung auf 97° oder 137° die Fäulniss zwar verzögert, aber nicht vollständig aufhebt; dass dagegen das Erhitzen auf 137° in Gegenwart von Carbolsäuredämpfen alle lebenden Wesen (Bacterien) tödet. — — O. Hehner [12]) zeigt, dass sehr kleine Mengen *Chloroform dem Wachsthum von Bacterien* in unreinem Trinkwasser durchaus *nicht nachtheilig* sind, sondern dasselbe befördern. Erst grössere Mengen üben antiseptische Wirkung aus, und verhindern die Reduction von Nitraten durch Bacterien. — — *Prüfung von Wasser* auf *Bacterien* (C. Himly [13]) — — Fitz, *Schyzomycetengährung* (Vgl. pag. 110). — — Pasteur [14]) Claude Bernard's *Gährungstheorie.*

---

1) C.Bl. 1879, 744; 761 aus Landw. Jahrb. 8, 1. Suppl. 243.
2) J. pr. Ch. [2] **20**, 385.
3) J. pr. Ch. [2] **19**, 337.
4) J. pr. Ch. [2] **20**, 434.
5) J. pr. Ch. [2] **20**, 34.
6) J. pr. Ch. [2] **20**, 443.
7) Arch. Ph. [3] **14**, 155.
8) J. pr. Ch. [2] **19**, 433.
9) J. pr. Ch. [2] **19**, 445.
10) Berl. Ber. **12**, 508.
11) Ann. Ch. **198**, 273.
12) Ch. News **39**, 26.
13) Z. anal. Ch. **18**, 117 aus Unters. und Arbeiten aus dem chem. Univ. Nr. 1 zu Kiel.
14) Monit. scient [3] **9**, 25; 154; 158; 285; 290; Compt rend. **88**, 58; 106; 107; 133; 254; 255; C.Bl. 1878, 180; 182.

Entgegnung von Berthelot [1]) und Trécul [2]). — — P. Schützenberger und A. Destrem [3]) *Alkoholgährung.* — — D. Cochin [4]), Nichtexistenz des löslichen Alkoholfermentes. — Alkoholgährung. — Bemerkungen von Berthelot [5]). — — P. Schützenberger und A. Destrem [6]). Untersuchungen über die *Bierhefe.* — — A. Béchamp [7]) Bierhefe und Alkoholgährung. — — A. Béchamp [8]) Einfluss des Sauerstoffs auf die Gährung durch Bierhefe. — — *Bierhefe, Lecithingehalt.* O Loew [9]) behauptet auf Grund neuer Untersuchungen wiederholt die Abwesenheit des Lecithins. — Entgegnung von F. Hoppe-Seyler [10]).

A. Kossel [11]), über das *Nucleïn der Hefe:* 1) Literatur; 2) Darstellung des Nucleïns; 3) Eigenschaften und Zusammensetzung. Die mit absolutem Alkohol vor dem Eintrocknen entwässerten Präparate, stellen ein rein weisses oder schwach röthliches, sehr leichtes Pulver dar. Der Körper ist sowohl nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur, als auch nach dem Erhitzen auf 120° theilweise in NaOH und Na^2CO^3 löslich und aus dieser Lösung durch HCl fällbar. Die Lösung in NaOH gibt mit $CuSO^4$ in der Kälte schwache Peptonreaction. Nur in sehr geringer Menge wird das Nucleïn durch $Ba(OH)^2$ aus der Hefe aufgenommen. 4) Spaltungsproducte. Das Nucleïn wird durch siedendes Wasser unter Freiwerden von Phosphorsäure zerlegt. Kocht man längere Zeit mit Wasser, so erhält man einen unlöslichen Niederschlag, der keinen Phosphor enthält, eine wässrige saure Lösung und ein flüchtiges Product. Unter den löslichen Producten ist eine nicht unbedeutende Menge Hypoxanthin.

M. Baswitz [12]) zur Kenntniss der *Diastase.* — — Th. Defresne [13]) *Ptyalin und Diastase* — — C. Zulkowsky [14]) Zusammensetzung der *Diastase* und der *Rübengallerte.* — — *Maltin*

---

1) Monit. sient. [3] **9,** 153; 157; 160; 287; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878; 515; Compt. rend. **88,** 18; 103; 197; C,Bl. 1879, 179; 180; 182.
2) Compt. rend. **88,** 54; 107; 249; 254; C.Bl. 1879, 182.
3) Compt. rend. **88,** 593; C.Bl. 1879, 312.
4) Compt. rend **89,** 315; 786; 992.
5) Compt. rend. **89,** 806.
6) Compt. rend. **88,** 287; 383; Bull. soc. chim. **31,** 289.
7) Compt. rend. **88,** 866; C.Bl. 1878, 429; Dingl. p. J. **233,** 152.
8) Compt. rend. **88,** 430; 719; C.Bl. 1879, 282; 428.
9) Berl. Ber. **12,** 1703; aus Pflügers Archiv **19,** 342; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 516.
10) Z. phys. Ch. **3,** 374.
11) Z. phys. Ch. **3,** 284.
12) Berl. Ber. **12,** 1827; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 575.
13) Compt. rend. **89,** 1070.
14) Wien. Ber. **77,** II. 647.

und Diastase. (Dubrunfant[1]). — — Th. Defresne[2]). Bestandtheile des *Pankreassaftes* und Prüfung des Pankreatins. Der Saft enthält drei Stoffe: Amylopsin, setzt Stärke in Glycose um; Steapsin, zersetz die Fette; Myopsin, löst Albumin. — — W. Roberts[3]) Ferment in Pankreas (bringt Milch zum Gerinnen). — — Ph. van Tieghem[4]) *Gährung der Cellulose.* (Bacillus Amylobacter). Entgegnung von A. Trécul[5]). — — Fermentationen bei der *Extraction des Zuckersaftes der Rüben* durch Diffusion (A. Millot und Maquenne[6])). — — Ch. Richet[7]): *Milchsäuregährung.* — — P. Miquel[8]), Bernsteinsäuregährung. — — P. Miquel[9]), *Schwefelwasserstoffgährung.* — — Th. Schlösing und A. Müntz[10]), *Nitrification.* — — P. Miquel[11]), *geformtes Ferment des Harnstoffs.* — — A. Wurtz und E. Bouchet[12]). *Ferment von Carica papaya;* Papaïn.

THIERSTOFFE.

Cantharidinderivate (J. Piccard[13])). Bei Ueberführung des Cantharidins in die Cantharsäure mittelst JH entsteht als Nebenproduct eine Verbindung $C^{10}H^{12}J^2O^3$ vom Schmp. 131°. Krystallisirt aus Alkohol in feinen, schwachen Nadeln, aus Benzol oder Chloroform in grossen anorthischen Krystallen. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, relativ schwer löslich in Alkohol, unlöslich in kalter oder mässig erwärmter Kalilauge. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht neben KJ und K^2CO^3 reines Cantharen. Letzteres siedet bei 134°, besitzt campherterpentinartigen Geruch und eminentes Absorptionsvermögen für Sauerstoff (bis 17 Gewichtsprocent oder 150 Volumina). — Bei Oxydation des Cantharens mit Salpetersäure entsteht o-Toluylsäure oder bei längerer Einwirkung Phtalsäure. (Aus Pseudotoluidin dargestellte o-Toluylsäure zeigte ebenfalls bei Oxydation den Uebergang in Phtalsäure.)

---

1) Mon. scient. **9**, 1194.
2) Ph. Z. Russl. **18**, 175 aus Rép. de Pharm.
3) R. Soc. Proc. **29**, 157.
4) Compt. rend. 88, 205; **89**, 5; 1102.
5) Compt. rend. **88**, 401.
6) Bull. soc. chim. **32**, 611.
7) Compt. rend. **88**, 750.
8) Bull. soc. chim. **31**, 101.
9) Bull. soc. chim. **31**, 530; **32**, 127; 481.
10) Compt. rend. **89**, 891; 1074.
11) Bull. soc. chim. **31**, 391; **32**, 126.
12) Compt. rend. **89**, 425; Ph. Z. Russl. **18**, 682.
13) Bull. soc. chim. **31**, 2; Berl. Ber. **12**, 577; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 541; 1878, 508.

Löst man Cantharidin in Natronlauge und destillirt den festen Rückstand mit Natronkalk, so entstehen Cantharen, Xylol und höher siedende ketonartige Körper. Bei Destillation von Cantharidin mit Phosphorpentasulfid entsteht glatt o-Xylol, Sdp. 141°. (Absorbirt keinen Sauerstoff, ebenso m- und p-Xylol.).

Lithofellinsäure. G. Roster [1]) hat die Lithofellinsäure der Bezoare wieder untersucht und kommt zu folgenden Resultaten: Die durch Verdunsten der alkoholischen Bezoarlösungen erhaltene Lithofellinsäure ist unrein, selbst wenn krystallisirt. Sie enthält ausser den Gallenfarbstoffen einen andern in Alkohol löslichen krystallinischen Körper. Auch aus dem Natriumsalz lässt sie sich nicht rein erhalten. Am besten zersetzt man das Bariumsalz, da dieses die Verunreinigungen nicht enthält. Der fremde Körper ist eine krystallinische Säure, die Bariumsalz liefert, das sich von lithofellinsaurem Salz unterscheidet, ebenso ein in Wasser und Alkohol unlösliches Silbersalz. — Setzt man zum unreinen Natriumsalz der (rohen) Lithofellinsäure Wasser, so scheidet sich eine krystallinische Substanz aus. Das reine Natriumsalz lässt sich nur aus reiner Säure erhalten. Die wässrigen und alkoholischen Lösungen des lithofellinsauren Natriums hinterlassen dasselbe in kleinen Krystallen, zum Theil dem glycocholsauren Salz ähnlich, zum Theil rhombische Tafeln. Die wässrige Lösung dreht rechts; $(\alpha)_D = + 18{,}16^0$. — Bariumsalz, $C^{40}H^{70}BaO^8 + 10H^2O$, rhomboëdrische Prismen. Schmp. 185—186°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Dreht rechts in wässriger Lösung; $(\alpha)_D = + 19{,}68^0$. Gibt leicht Wasser ab und geht an trockner Luft in $C^{40}H^{70}BaO^8 + 6H^2O$ über. — Die Lithofellinsäure, $C^{20}H^{36}O^4$, krystallisirt klinoedrisch. Schmp. 205°. Die alkoholische Lösung dreht rechts; $(\alpha)_D = + 13{,}76^0$. Bezüglich des Weiteren und der Krystallbeschreib. vgl. die ausführliche Abhandlung. — — Die oben erwähnte zweite Säure beschreibt G. Roster [2]) später als *Lithobilinsäure.* — Das erwähnte, in kaltem Wasser unlösliche Bariumsalz stellt eine gelbliche, durchscheinende harzartige Masse dar. In heissem Wasser kaum löslich, fast ebenso unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Mit Säuren behandelt liefert es als weissen Niederschlag die organische Säure. Schmilzt bei 109°. Das Barytsalz lässt sich unter gewissen, näher bezeichneten Umständen in rhomboëdrischen Krystallen erhalten (Krystallbeschreibung). — Die Säure krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, schwach gelblichen

---

1) Gaz. ch. it. 9, 364.

2) Gaz. ch. it. 9, 462.

Rosetten (Abbildungen). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol, wenig löslich in kaltem Aether. Die Lösung reagirt schwach sauer. Schmilzt bei 199°. Die alkoholische Lösung dreht rechts; eine Bestimmung ergab $(\alpha)_D = +26^0$. — Die Formel des Barytsalzes ist $C^{60}H^{114}BaO^{12}+6H^2O$. — Bezüglich des Uebrigen vgl. die Abhandlung.

Kynurensäure (W. Kretschy [1]). Schmilzt man mit Kali so färbt sich die Masse Anfangs grün, ohne dass NH^3 auftritt; schmilzt man stärker so färbt sich die Masse braun und die Säure wird (grösstentheils) gänzlich zersetzt, ohne dass aromatische Körper gebildet werden. — Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure (auf 240°) erhält man unter CO^2-abspaltung ein fast sauerstofffreies, in Wasser leicht lösliches, prächtig krystallisirendes salzsaures Salz, woraus bei Destillation mit Kalk ein Oel erhalten wurde, das an Chinolin erinnert. — Bei Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entstand unter CO^2abspaltung Chinolin (Sdp. 235—236°).

Greene und Parker [2]) berichten über das *Hyraceum*, den angeblichen Harn des cap'schen Klippdachses (Hyrax capensis). — — Zuckergehalt des normalen menschlichen *Harns*. Abeles [3]) fand Zucker, J. Seegen [4]) fand keinen Zucker. — — S. P. Ilimow [5]), qual. und quant. Bestimmung des Albumins im Harn. — — W. Schröder [6]), Stickstoffbestimmung im Harn. — — Masset [7]), Nachweis von *Gallenfarbstoff im Urin*. — — *Blaue Galle* (A. Andouard [8])). Besprechung des färbenden Bestandtheils, der sich dem Cholecyanin von Stokvis oder dem von Ritter erhaltenen Pigment nähert. — — G. Hüfner [9]), zur Chemie der *Galle*. 1) Statistisches über die Secretion der Glycocholsäure. 2) Trennung der Gallenbestandtheile. 3) *Cholamid*, $C^{24}H^{41}NO^4$. Wurde aus dem Cholalsäureäther (zu dessen und der Säure Darstellung ausführliche Vorschrift angegeben) durch sechstägige Einwirkung von weingeistigem Ammoniak (bei 130°) erhalten. Sehr hygroskopische seideglänzende Nadeln vom Schmp. 130°. Löst sich mit Leichtigkeit in Alkohol, weniger leicht in Aether; in Wasser, selbst in siedendem schwer löslich, fällt daraus beim Erkalten in grossen Nadeln aus.

1) Berl. Ber. **12**, 1673.
2) Arch. Ph. [3] **15**, 558 aus Amer. J. of Pharm. 1879, 363.
3) Berl. Ber. **12**, 1704 aus C.Bl. f. d. med. W. 1879, Nr. 3, 12 und 22.
4) Berl. Ber. **12**, 1705 aus C.Bl. f. d. med. W. 1879, Nr. 8 und 16.
5) Ph. Z. Russl. **18**, 676.
6) Z. phys. Ch. **3**, 70.
7) Ph. Z. Russl. **18**, 390; Arch. Ph. [3] **14**, 457.
8) Bull. soc. chim. **31**, 139.
9) J. pr. Ch. [2] **19**, 302.

Die Lösungen reagiren neutral. — — *Glycocholsäureäther*, $C^{26}H^{42}NO^6\ C^2H^5$, stellte A. Springer [1]) dar (durch Erhitzen der mit HClgas gesättigten Lösung der Säure in Alkohol in zugeschmolzenem Rohr). — Dunkelbraune Flüssigkeit von spec. Gew. 0,901. Nicht unzersetzt destillirbar; zersetzt sich an der Luft. Wasser zersetzt ihn. — Erhielt auch Choloïdinsäure-, Hyoglycocholsäure- und Hyotaurocholsäureäther.

Ueber die *Gallensäuren der menschlichen Galle* berichtet H. Bayer [2]) Näheres. Es wurde speciell die der Cholalsäure entsprechende Säure dargestellt, die *Anthropocholsäure*, $C^{18}H^{28}O^4+2H^2O$. Schief abgestutzte, vier- und sechsseitige Prismen von sehr verschiedener, zum Theil ziemlich ansehnlicher Grösse oder kleine, büschelförmige zusammengelagerte, äusserst zierliche Nadeln. Dieselbe ist sehr leicht löslich in Alkohol; beim Verdunsten desselben setzt sie sich als braune, glänzende, firnissartige Masse amorph am Boden des Gefässes ab. Fügt man dagegen der alkoh. Lösung tropfenweise Wasser bis zur bleibenden Trübung zu und giesst noch etwas Aether zu, so krystallisirt die Säure aus. Die Krystalle sind doppelbrechend und optisch zweiaxig. (Die Säure muss übrigens schon vorher mittelst Petroleumäther krystallinisch erhalten sein; über diese Reindarstellung vgl. die Abhandlung.) In Aether ist die Säure etwas schwerer löslich und scheidet sich beim Verdunsten amorph und harzig aus. Chloroform löst sie ziemlich leicht, besonders in der Wärme, ohne dass aus dieser Lösung eine Krystallisation erfolgte. Auch in verdünntem Ammoniakwasser ist die Säure leicht löslich, in Wasser dagegen nicht. Die Säure dreht nach links (etwa 50,3°). — Die Anthropocholsäure geht mit Alkalien und Metalloxyden salzartige Verbindungen ein. Das Kaliumsalz, $C^{18}H^{27}O^4K$, (bei 140° getrocknet) wurde beim Eindampfen der alkoh. Lösung in ziemlich gefärbten, rosettenartig gruppirten Krystalldrusen erhalten. Dieselben bestehen aus vier- und sechsseitigen Prismen von regelmässiger Bildung. Sie sind doppelbrechend und optisch einaxig, und zwar fehlt die Doppelbrechung in der Längsaxe. In Wasser ist das Salz sehr leicht, aber nicht ganz klar löslich; Alkohol löst ebenfalls grosse Mengen zu einer goldgelben, klaren, etwas fluorescirenden Flüssigkeit. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes gab folgende Reactionen: Mit Chlorcalcium: dicker flockiger Niederschlag, der sich nach Zufügen von etwas Aether in braunen,

---

1) Amer. Ch. J. 1, 181.

2) Z. phys. Ch, 3, 293; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 512.

harzigen Klumpen zusammenballte. Derselbe ist in Alkohol leicht löslich und lässt sich aus der alkoh. Lösung durch Wasser ausfällen. Deutliche Krystallisation war nicht zu erhalten. Auf Zusatz von Chlorbarium bildete sich ein voluminöser, weisser Niederschlag, der aber sofort in leichtgefärbten, harten Krusten zusammenbackte; dabei trat keine Krystallisation ein. Beim Kochen der Säure mit Barythydrat erhält man das Bariumsalz $C^{18}H^{27}O^4ba$ (bei 120° getrocknet) in feinen weissen, seideglänzenden Krystallplättchen, die aus kleinsten nur bei starker Vergrösserung deutlich erkennbaren Krystallen zusammengesetzt sind. Die letzteren sind doppelbrechend und optisch einaxig. Schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser; auch in Alkohol nur unbedeutend löslich. Essigsaures Kupfer gab reichliche blaugrüne Fällung, Quecksilberchlorid gelblichweissen Niederschlag. Analog verhielt sich salpetersaures Silberoxyd. Das Silbersalz war in Wasser gar nicht, in Alkohol nur sehr schwer löslich. Aus der alkoh. Lösung setzte sich das Salz (im Vacuum) als weicher, zähflüssiger Bodensatz ab, der erst nach Uebergiessen mit Wasser allmählig hart und pulverisirbar wurde. Mit Zucker und conc. SO^4H^2 erwärmt zeigen die Salze die blutrothe Farbe der Pettenkofer'schen Reaction. — Die bei 115° getrocknete Säure lässt sich bis über 130° ohne Veränderung erhitzen. Bei etwa 145° schmilzt sie endlich zu einer glasartig durchscheinenden, spröden, gelblichen Masse. Beim Steigen der Temperatur wird die Masse dunkler. Bei 185° tritt Gewichtsconstanz ein; das so erhaltene *Anthropodyslysin*, $C^{18}H^{26}O^3$, lässt sich dann bis über 240° ohne weiteren Verlust erhitzen; dann tritt allmählig Zersetzung ein. Das Dyslysin ist unlöslich in Alkohol, löst sich nur langsam in Aether, rasch dagegen in Chloroform, aber auch nur in grösseren Mengen desselben. In die Lösung der Anthropocholsäure wird es reichlich aufgenommen. Mit alkoh. KOH gekocht, geht es in die ursprüngliche Säure über. — Das zweite Dyslysin scheint nicht zu existiren.

Cholsäure (P. Latschinoff [1])). Bei Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht hauptsächlich Essigsäure, Kohlensäure und Oxalsäure (neben kohlenstoffreicheren Verbindungen). Eine Säure $C^{24}H^{35}O^{15}$ konnte L. nicht erhalten; ebensowenig Stearinsäure u. dgl., auch keine Cholesterinsäure. — Die sog. Choloïdansäure ist mit der Camphersäure isomer und wird von L. deshalb *Cholecamphersäure* genannt. Sie wurde aus unreiner Cholsäure und Salpetersäure er-

---

1) Berl. Ber. 12, 852; 1022, 1518.

halten. Die Cholecamphersäure, $C^{10}H^{16}O^{4}$, ist schwer in Wasser und Aether löslich, besser in Weingeist, besonders in wasserhaltigem, auch in Aceton und Essigsäure. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser beim Erkalten in feinen Nadeln und Härchen aus, zuweilen eine Gallerte bildend; aus wässrigem Alkohol lassen sich grössere Krystalle erhalten. Auf die Zunge gebracht, erscheint die Säure im Anfange geschmacklos, dann schmeckt sie bitter, sauer und zusammenziehend. Beim Erhitzen auf 130° verlieren die Krystalle $^{1}/_{8}$ $H^{2}O$. Sie ist ziemlich beständig gegenüber conc. Salpeter- oder Schwefelsäure; dreht die Polarisationsebene nach rechts. Sie bildet leicht Salze, unter denen die der leichten Metalle in Wasser gut, die der schweren Metalle schlecht löslich sind. Einige von ihnen sind krystallinisch, fast alle enthalten Krystallwasser. L. bespricht das Ammoniaksalz, das neutrale Kaliumsalz, $C^{10}H^{14}K^{2}O^{4}$, und das saure Salz, $C^{10}H^{15}KO^{4}$; Bariumsalz, $C^{10}H^{14}BaO^{4}$, mit 4 bis 5 Mol. $H^{2}O$; Calciumsalz, $C^{10}H^{14}CaO^{4}$ + aq.; Magnesiumsalz, Kupfersalz; Bleisalz, $C^{10}H^{14}PbO^{4}$ + 3aq.; Silbersalz, $C^{10}H^{14}Ag^{2}O^{4}$. — — H. Tappeiner [1]) hält seine früheren Angaben aufrecht. — Das neutrale Bariumsalz der Cholesterinsäure krystallisirt in weissen Prismen, $C^{12}H^{13}O^{7}ba^{3} + 3H^{2}O$. Für grössere Mengen Cholesterinsäure ist die Ueberführung in die Brenzsäure durch Erhitzen auf 198° nicht vortheilhaft; es entstehen zu viel Nebenproducte. Man umgeht die Bildung der letzteren, wenn man die Lösung der Cholesterinsäure in Glycerin auf die angegebene Temperatur bringt; die Reaction geht aber sehr langsam vor sich (5—8 Tage). Es scheint dabei etwas Anhydrid mitgebildet zu werden. — — Nach E. Egger [2]) entsteht bei Anwendung eines verdünnten Oxydationsgemisches (von $K^{2}Cr^{2}O^{7}$ und $SO^{4}H^{2}$) aus der Cholsäure eine neue Säure, die *Bilinsäure;* lässt man jedoch die Oxydation lange genug dauern, so entstehen die von Tappeiner erhaltenen Producte. — Die Bilinsäure, $C^{16}H^{22}O^{6}$, bildet kleine, weisse, meist zu Drusen gruppirte Nadeln. Dieselben sind in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem, sehr leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether. Mit Zucker und Schwefelsäure gibt die Säure die Pettenkofer'sche Gallenreaction nicht mehr. Beim raschen Erhitzen auf 190° schmilzt sie; erhitzt man sie langsam, so beginnt sie sich bei 140° allmählig zu bräunen und zusammenzubacken, ohne jedoch, selbst bei 210°, zu schmelzen.

---

1) Berl. Ber. 12, 1627; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 510; steht auch: Wien. Ber. 77, II. 501; C.Bl. 1879, 604; 619; 636.
2) Berl. Ber. 12, 1068.

Die Säure ist zweibasisch; es wurden ein saures und mehrere gesättigte Salze dargestellt; sie konnten sämmtlich nicht krystallinisch erhalten werden. Kalium- und Bariumsalz sind in Wasser löslich, das Blei- und Silbersalz erhält man durch doppelte Umsetzung als weisse, amorphe Niederschläge. Das neutrale Kaliumsalz ist auch in Alkohol löslich, das saure $C^{16}H^{21}O^{6}K$ hingegen darin unlöslich. Bei weiterer Oxydation geht die Bilinsäure in Cholesterinsäure und deren Brenzsäure über. — — M. Kutscheroff [1]) konnte bei Oxydation der Cholsäure mit Chromsäuremischung feste fette Säuren nicht erhalten.

Cholesterin. Nach K. Preis und B. Raymann [2]) entsteht bei Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure ein Dinitrocholesterin $C^{26}H^{42}(NO^{2})^{2}O$ oder $C^{25}H^{40}(NO^{2})^{2}O$. Schiesst aus heisser alkoholischer Lösung in feinen farblosen Nadeln an, welche bei 120—121° schmelzen, in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem Alkohol, Aether und Aetheralkohol löslich sind. Schmilzt bei langsamem Erhitzen unter Zersetzung; bei raschem Erhitzen verpufft sie. — Cholesterylchlorid liefert bei gleicher Behandlung ein in kochendem Alkohol lösliches, in farblosen Nadeln krystallisirendes Mononitrocholesterylchlorid, $C^{26}H^{42}(NO^{2})Cl$ oder $C^{25}H^{40}(NO^{2})Cl$. Schmp. 148—149°.

E. Schulze's *Isocholesterin* [3]) ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +60°$.

Nach F. Hoppe-Seyler [4]) wandelt Palladiumwasserstoff bei Abwesenheit von atmosphärischer Luft *Oxyhämoglobin* vollständig in *Methämoglobin* um. Methämoglobin enthält sonach weniger Sauerstoff als Oxyhämoglobin. Dem entsprechend gibt eine Mischung von Methämoglobin und Hämoglobin bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff mit Kalilauge behandelt Hämatin und daneben entsteht sofort Hämochromogen. Methämoglobin wird durch Fäulniss bei Ausschluss von freiem Sauerstoff zu Hämoglobin umgewandelt und diess kann in krystallinisches Oxyhämoglobin, noch leichter in Kohlenoxydhämoglobin übergeführt werden. Auch Hämochromogen und Globulinsubstanz scheinen in faulenden Flüssigkeiten in Hämoglobin synthetisch wieder überzugehen.

Im Anschluss an seine frühere Arbeit [5]) »über die Quantität *Sauerstoff*, welche ein Gramm *Hämoglobin* zu binden im Stande ist«

1) Berl. Ber. 12, 2325; 2376.
2) Berl. Ber. 12, 224.
3) Berl. Ber. 12, 249; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1873, 432.
4) Z. phys. Ch. 1, 396 (Nachtrag zum vorigen Bericht).
5) Z. phys. Ch. 1, 317; 386; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 544.

berichtet G. Hüfner [1]) über die Bestimmung des Hämoglobin- und Sauerstoffgehaltes im Blute. — — E. Herter [2]), Spannung des Sauerstoffs im arteriellen Blut. — — F. Hoppe-Seyler [3]), über die Ursache der Athembewegungen. — — L. Jolly [4]), über die Art der Bindung des *Eisens* im *Hämoglobin.* — — J. Setschenoff [5]), Blutbestandtheile, welche Kohlensäure absorbiren. — — G. Bunge [6]), Verhalten der Kalisalze im Blute. — — P. Giacosa [7]), Wirkung des Amylnitrites auf das Blut.

Punicin, der durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf die in einem Drüsensacke von Purpura Capillus, einer an der englischen Küste gemeinen Seeschnecke, enthaltene gelbe Flüssigkeit ausgeschiedene purpurne Farbstoff, der Purpur der Alten, ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, wenig löslich in siedendem Benzol und in Eisessig, verhältnissmässig leichter in heissem Anilin. Letztere Lösung ist zuerst grün, wenn gesättigt rothblau; aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle des Farbstoffes ab. Die Lösung in Anilin zeigt ein breites Absorptionsband von C bis D. Punicin löst sich ebenfalls in concentrirter Schwefelsäure, mit schmutziger Purpurfarbe und in alkalischen Zinnchlorürlösungen. Es sublimirt beim Erhitzen, anscheinend ohne Zersetzung. Edward Schunck [8]).

D. de Jonge [9]), über das *Secret* der *Talgdrüsen der Vögel* und sein Verhältniss zu den fetthaltigen Hautsecreten der Säugethiere, insbesondere der Milch.

In *Kuhmilch* hat A. W. Blyth [10]) zwei alkaloïdähnliche Körper nachgewiesen. Dieselben lassen sich aus der Milch darstellen, nach der Fällung des Caseïns und Albumins durch Fällen mit Phosphor-, wolfram- oder molybdänsäure, oder besser mittelst salpetersaurem Quecksilberoxyd. Durch letzteres entsteht ein Niederschlag, welcher durch H^2S zersetzt eine Flüssigkeit liefert, aus welcher essigsaures Blei einen nach der Formel $(PbO)^{23}C^{54}H^{78}N^4O^{45}$ zusammengesetzten Niederschlag fällt. Durch Zersetzung des Bleiniederschlags lässt sich *Galactin* als weisse, neutrale, geschmacklose, amorphe, in Wasser lösliche Masse erhalten, welche die allgemeinen Alkaloïd-

1) Z. phys. Ch. **3**, 1.
2) Z. phys. Ch. **3**, 98.
3) Z. phys. Ch. **3**, 105.
4) Compt. rend. **88**, 1037.
5) Berl. Ber. **12**, 855; **12**, 1705 aus C.Bl. f. d. med. W. 1879, 21.
6) Z. phys. Ch. **3**, 63.
7) Z. phys. Ch. **3**, 54.
8) Ch. Soc. J. 1879 Sept. 589.
9) Inauguraldissertation, Berlin; Z. phys. Ch. **3**, 225; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 142.
10) Ch. Soc. J., Aug. 1879 p. 530.

reactionen zeigt. Aus der Flüssigkeit, aus welcher das Galactin abgeschieden ist, fällt salpetersaures Quecksilberoxyd die Quecksilberverbindung eines gelben Farbstoffs, *Lactochrom*, $C^6H^{18}NO^6$. Derselbe bildet orangerothe, harzige, bei 100° weich werdende, sehr leicht in Alkohol und Wasser lösliche Massen. — Aus der von Caseïn, Galactin, Lactochrom und Quecksilberüberschuss befreiten Milch fällt Tanninlösung einen Niederschlag, welcher mit Bleioxyd behandelt und mit Alkohol ausgezogen eine harzige Masse lieferte, aus welcher kleine weisse Krystalle gewonnen wurden. Diese entsprachen der empirischen Formel CH^3O^5 und hatten die Eigenschaften eines Glycosides. — — N. Lubavin [1]), *Nucleïn* aus *Kuhmilch*. (Vgl. auch Hefe!) — — L. Schischkoff [2]), chemische Zusammensetzung der *Milch*.

Für das *Cerebrin* gibt E. Geoghegan [3]) die empirische Formel $C^{57}H^{110}N^2O^{25}$. Bei Zersetzung mit kalter conc. Schwefelsäure entsteht eine stickstofffreie feste Substanz, das »Cetylid«, dem G. die empirische Formel $C^{22}H^{42}O^5$ gibt. Flocken, die beim Auswaschen stark aufquellen. Es ist am leichtesten in Chloroform, sehr leicht in Aether und auch leicht in Alkohol löslich. Schmp. 62—65°. Beim Schmelzen des Cetylids mit Kali entsteht Palmitinsäure, Wasserstoff und Sumpfgas. G. glaubt desshalb, dass im Cetylid Cetylalkohol mit einem Kohlehydrat verbunden sei. — Bei der Spaltung des Cerebrins mit SO^4H^2 scheint der Stickstoff wenigstens theilweise als freies Ammoniak abgespalten zu werden. Die zugleich entstehende in Wasser lösliche und Kupfer reducirende Substanz ist eine Säure. Sie scheint linksdrehend zu sein.

L. Jolly [4]), Bindungsweise der *Phosphorsäure* in der *Nervensubstanz*.

Protagon. A. Gamgee und E. Blankenhorn [5]) geben dem Protagon die Formel $C^{160}H^{308}N^5PO^{35}$. Die Eigenschaften stimmten mit den von Liebreich beschriebenen überein. Das reine trockne Protagon beginnt bei 150° sich zu bräunen und bei 200° zu schmelzen, wobei sich ein tiefbrauner Syrup bildet. Bei längerer Einwirkung von kochendem Aether wird das Protagon zersetzt. — Bemerkungen hiezu von F. Hoppe-Seyler [6]).

Die *Proteïnsubstanzen* betrachtet Grimaux [7]) als stickstoffhaltige Colloïde, die durch Hydratation in Amidosäuren und kohlen-

1) Berl. Ber. **12**, 1021.
2) Berl. Ber. **12**, 1490.
3) Z. phys. Ch. **3**, 332.
4) Compt. rend. **89**, 756.
5) Berl. Ber. **12**, 1229; Z. phys. Ch. **3**, 260; R. Soc. Proc. **29**, 151.
6) Z. phys. Ch. **3**, 282.
7) Bull. soc. chim. **32**, 482.

saures Ammonium sich spalten. Er erhielt beim Erhitzen von Asparaginsäureanhydrid mit Harnstoff einen Körper, der alle Eigenschaften des Albumins zeigte. — — O. Nasse [1]), die *aromatische Gruppe* im Eiweissmolekül. — — E. Drechsel [2]), Darstellung *krystallisirter Eiweissverbindungen*. Vorläufige Mittheilung. — — P. Schützenberger [3]) gibt eine ausführliche Zusammenstellung und theilweise Ergänzung seiner Arbeiten über die *Einwirkung des Barythydrates auf das Albumin*. Indem auf die früheren Jahresberichte [4]) und die Abhandlung selbst verwiesen wird, sei bemerkt, dass auch ein flüchtiges Oel erhalten wird, das »*Albuminol*«; es scheint ein Gemenge zu sein eines Körpers C^4H^6O mit Pyrrol und höheren Homologen desselben und einer (in geringer Menge darin enthaltenen) schwefelhaltigen Substanz. — — W. Knop [5]) hat seine Studien über *Bromirung der Eiweisskörper* fortgesetzt. Er berichtet zunächst über die gebromten Körper, die entstehen, wenn man Eiweisskörper mit der Lösung von Brom in Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure übergiesst und einige Tage stehen lässt. Sodann macht er Mittheilung über die Behandlung der bei 100° bromirten Eiweisskörper mit platinirtem Blei und platinirtem Zink. — Bezüglich der Daten vgl. die Abhandlung. — — J. Horbaczewski [6]) untersuchte die Einwirkung von *Salzsäure auf Albuminoïde*. Es wurde die Methode von Habermann und Hlasiwetz angewendet, nur wurde die Menge des Zinnchlorürs auf $^1/_{10}$ reducirt. — Horn und Haare liefern als Spaltungsproducte: Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Glutaminsäure, Leucin, Tyrosin und Asparaginsäure. Die Mengen der einzelnen Zersetzungsproducte sind für Horn und Haare gleich gross. Für Horn wurde die Beobachtung gemacht, dass dasselbe im feuchten Zustande einer fortwährenden Zersetzung (Fäulniss?) unter H^2S-entwicklung ausgesetzt ist, wodurch der Schwefelgehalt stetig abnimmt. Ein gleiches Verhalten zeigten die Haare nicht. — Aus dem Leim wurden erhalten: H^2S, NH^3, Glutaminsäure, Leucin und Glycocoll (keine Asparaginsäure). — Hornhäute (von Pferd und Rind) ergaben: H^2S, NH^3, Glutaminsäure, Leucin, Glycocoll und Spuren von Tyrosin, letzteres vielleicht von anhaftender Eiweisssubstanz herrührend. — — Nach L. Liebermann [7])

1) C.Bl. 1879, 487 aus Sitzungsber. d. naturf. Ges. Halle, 8. März 1879.
2) J. pr. Ch. **19**, 331.
3) Ann. chim. phys. [5] **16**, 289—419.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 524; 1875, 407; 1876, 408; 1877, 542.
5) C.Bl. 1879, 571; 587 aus Sitzungsb. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 27. Jan. 1879; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 409.
6) Wien. Anz. 1879, 147: Ausführlich C.Bl. 1879, 778; 792.
7) Wien. Ber. **78**, II. 80.

tritt bei Einwirkung von *Barythydrat* auf *Eiweissstoffe* ein Theil des Stickstoffs als solcher (nicht als NH^3) aus. — — Ueber die *aromatischen Producte der Fäulniss* aus Eiweiss (L. Brieger [1])). 1) Bildung des Indols und Phenols; 2) Darstellung des Indols; 3) Einfluss der Temperatur; 4) Einfluss der atmosphärischen Luft; 5) andere aromatische Fäulnissproducte. Br. stiess einige Male auf einen bisher unbekannten violetten Farbstoff, sowie auf ein dem Indol nahestehendes, aber von demselben verschiedenes Oel. — 6) Zur Kenntniss der Fäulnissproducte im Darm. Ausser Indol, Phenol und Skatol noch fette Säuren: Essigsäure, normale und Isobuttersäure, Valerian- und Capronsäure, vielleicht auch Propionsäure. — — *Fäulnissproducte des Eiweisses*(E. Salkowski und H. Salkowski [2]). Blutfibrin, Fleischfibrin und frisches Fleisch liefern constant Phenylpropionsäure. Bei einem Versuche mit Fleisch wurde Phenylessigsäure erhalten. Serumalbumin lieferte Phenylessigsäure, ebenso Wolle. Bei dem Versuche mit Wolle wurde noch eine aromatische Säure $C^8H^8O^3$ vom Schmp. 148° erhalten. Krystallisirt aus kaltem Wasser in farblosen, länglichen, sechsseitigen Tafeln oder derben, glasglänzenden Prismen. In kaltem Wasser ziemlich löslich, sehr leicht in heissem, leicht in Aether. Die wässrige Lösung gibt mit Fe^2Cl^6 wenig intensive, schmutziggrüne Färbung. Ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Silbersalz $C^8H^7O^3Ag$ krystallisirt aus viel kochendem Wasser in mikroskopischen Nadeln. — In den Fäulnissproducten des Fleisches wurde immer Bernsteinsäure gefunden, ebenso höhere Fettsäuren, besonders Palmitinsäure, ferner, falls die Fäulniss nicht zu lange gedauert hatte, Oelsäure. Ausserdem entstanden bei Fleisch Indol, Skatol und Phenol neben einer organischen Schwefelverbindung.

Nach M. Nencki [3]) erhält man *Skatol* am reinsten bei mehrmonatlicher Fäulniss bei niedrigerer Temperatur. Es entsteht dabei kein Indol. Das Skatol (Schmp. 95°) hat die Formel C^9H^9N; die Pikrinsäureverbindung, $C^9H^9N\ C^6H^2(NO^2)^3OH$, krystallisirt aus heissem Wasser in schönen rothen Nadeln. — — Skatol (L. Brieger [4])). Das Skatol lässt sich leichter bei Digestion von Blutalbumin mit Pankreas und Wasser (bei 36°) erhalten. 2½ Kgr. Blutalbumin lieferten durchnittlich 1 Gr. Skatol. Der Schmp. lag bei 90°. Dampfd. 65,29 und 65,2 statt 65,5 für C^9H^9N.

1) Z. phys. Ch. **3**, 134.
2) Berl. Ber. **12**, 648.
3) J. pr. Ch. [2] **20**, 466.
4) Berl. Ber. **12**, 1985; vgl. Jahresb. f. r, Ch. 1877, 543.

Die *nichtbasischen Bestandtheile des animalischen Theers* (H. Weidel und G. L. Ciamician [1])). Das von den Basen befreite Thieröl enthält: die Nitrile der Butter-, Valerian-, Capron-, Caprin-, Palmitin- und Stearinsäure, ferner Pyrrol, Homopyrrol: $C^4H^4(CH^3)N$, Dimethylpyrrol: $C^4H^3(CH^3)^2N$, und Kohlenwasserstoffe C^9H^{14}, $C^{10}H^{16}$ (isomer mit Terpentinöl), $C^{11}H^{18}$, welche sämmtlich bei der Oxydation Isophtalsäure liefern. In untergeordneter Menge treten auf: Phenol, Toluol, Aethylbenzol und Naphtalin. — W. und C. zeigten durch directe Versuche, dass die Pyrrole im Thiertheer ausschliesslich aus der Leimsubstanz hervorgehen. während die Nitrile durch die Einwirkung von Ammoniak auf Fettsäuren gebildet werden.

Drees [2]) Darstellung von *löslichem Quecksilber-Albuminat.* D. R. P. — — Vulpius [3]) Nachweis von *Paralbumin.* — — J. Béchamp [4]), Natur der *Hydrocele-Albumine.* — — B. Demant [5]) berichtet über einen bei 47° gerinnenden *Eiweissstoff* der *quergestreiften Muskeln.* — — Ueber einen eigenthümlichen *Albuminkörper* im *Harn* berichtet P. Fürbringer [6]). — — O. Hammarsten [7]), *Fibrinogen.* — — A. Kossel [8]), chemische Zusammensetzung der *Peptone.* — — *Chondrin* (R. Petri [9]). Bei Einwirkung von Schwefelsäure und Wasserdampf entsteht nicht »Chondroglycose«, sondern ein Gemenge. Dasselbe enthält: 1) Syntoninähnliche Körper, 2) Peptone, 3) eine eiweiss- und peptonfreie, krystallisirbare, stickstoffhaltige Substanz. Diese hat den Character einer mehrbasischen Säure, vielleicht besteht sie aus zwei sehr ähnlichen Säuren. — — F. Hofmeister [10]), *Collagen.* — — Eder, Verhalten von *Gelatine etc.* zu *Chromaten* (vgl. Kohlehydrate). — — *Horngewebe,* Wassergehalt; Wachsthum (J. Moleschott [11])). — — F. Selmi [12]) hat aus *faulendem Eiereiweiss* eine nicht flüchtige, *alkaloïdartige Substanz* ausziehen können, deren Chlorhydrat in farblosen Nadeln krystallisirt, und welche auf Frösche dem Curare ähnlich wirkt. — — F. Selmi [13]) *Leichenalkaloïde.* — — F. Selmi [14]), Ptomaïn

1) Wien. Anz. 1879, 223.
2) Arch. Ph. [3] **15,** 83.
3) Arch. Ph. [3] **15,** 307.
4) Compt. rend. **88,** 608.
5) Z. phys. Ch. **3,** 241.
6) Z. anal. Ch. **18,** 366; Berl. klin. Wochenschr. 1878, Nr. 7.
7) Berl. Ber. **12,** 1704 aus Pflügers Archiv **19,** 563.
8) Z. phys. Ch. **3,** 58.
9) Berl. Ber. **12,** 267.
10) C.Bl. 1879, 56; 71; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 513.
11) Berl. Ber. **12,** 136; 139 aus Accad. d. Scienze di Torino Vol. 13 u. 14.
12) Berl. Ber. **12,** 297 aus Accad. di Bologna.
13) Z. anal. Ch. **18,** 506; Monit. scient. [3] **8,** 499.
14) Gaz. ch. it. **9,** 33 aus Atti della R. Accad. dei Lincei.

aus arsenhaltigen Leichen. — — F. Selmi[1]) Entstehung der Ptomaïne. — — H. van Gelder[2]) Cadaveralkaloïde.

APPARATE UND VORLESUNGSVERSUCHE.

Apparate. Lecoq de Boisbaudran, Hähne aus Kork und Glas. Z. anal. Ch. **18**, 258; Bull. soc. chim. **25**, 539. — — Cl. Winkler, Dreiecke und Tiegelzangen mit Porzellanarmirung. Z. anal. Ch. **18**, 259. — — Godefroy, Gasbrenner. Z. anal. Ch. **18**, 581. (Vgl. Bericht f. 1878.) — — P. Ebell; Rud. Biedermann. Gasbrenner aus Glas. Z. anal. Ch. **18**, 257. (Vgl. Bericht f, 1878.) — — W. Hempel, Gasofen mit Oxydationsvorrichtung. Z. anal. Ch. **18**, 404. — — R. Muencke, Verbrennungsofen. Dingl. pol. J. **231**, 161. — — R. Muencke, Gebläselampe. Dingl. pol. J. **231**, 265. — — Munscheid, Gasgebläse. Z. anal. Ch. **18**, 88 aus Berg- und Hüttenm. Z. **37**, 148. — — Alex. C. Thomson, Gebläse für Laboratorien, denen Leuchtgas nicht zur Verfügung steht. Z. anal. Ch. **18**, 88; Ch. News **37**, 97. — — O. Lohse, Verwendbarkeit des Fettgases zu Gasgebläsen. Z. anal. Ch. **18**, 88; Pogg. Ann. **2**, 479. — — G. L. Andreä, empfindlicher Temperaturregulator. Z. anal. Ch. **18**, 89; Pogg. Ann. **4**, 614. — — R. Muencke, Wasserbad mit constantem Niveau. Dingl. pol. J. **231**, 329. — — Brugnatelli, tubulirte Kolben zum raschen Verdampfen. Z. anal. Ch. **18**, 87; Jahresber. f. r. Ch. 1878. — — A. Wagner, selbstthätig wirkender Regulator zum Abdampfen oder Destilliren. Z. anal. Ch. **18**, 460; Carl's Rep. f. Exp.-Physik **15**, 199. — — W. Städel und E. Hahn, einfacher Apparat zur Regulirung und Variirung des Luftdruckes bei Destillationen, Siedepunktsbestimmungen etc. Ann. Ch. **195**, 218; Z. anal. Ch. **18**, 574. — — R. Muencke, tragbarer Saug- und Druckapparat für Laboratorien. Dingl. pol. J. **233**, 303. — — v. Babo, Quecksilberluftpumpe. Dingl. pol. J. **234**, 460. — — v. Feilitzsch, Hydrodynamische Luftpumpe. Z. anal. Ch. **18**, 257; Dingl. pol. J. **229**, 339. — — J. Habermann, Apparat zum Trocknen im Vacuum bei höherer Temperatur. C.Bl. 1879, 287. — — C. Scheibler, Apparat zum Austrocknen fester und flüssiger Substanzen im luftverdünnten Raum. Z. anal. Ch. **18**, 578. Dingl. pol. J. **223**, 312. — — E. Seelig, Trockenapparate verschiedener Art. Z. anal. Ch. **18**, 576. — — C. Lieber-

1) Gaz. ch. it. **9**, 35 aus Rendiconto dell' Accad. d. Scienze dell' Ist. di Bologna.
2) Arch. Ph. [3] **14**, 331.

mann, Exsiccator für Aether, CS^2, $CHCl^3$, C^6H^6. Berl. Ber. **12**, 1294. Z. anal. Ch. 18, 587. — — G. Roster, Luftbad zur Bestimmung von Schmelzpunkten. Berl. Ber. **12**, 1926. — — K. Zulkowsky, Filtrirapparat für präparative Zwecke. Dingl. pol. J. 225, 162; Z. anal. Ch. 18, 159. — — V. Schwarzenbach, Neuer Schüttelapparat. Z. anal. Ch. 18, 531. — — G. Attenkofer, neuer Gasometer. Dingl. pol. J. 232, 134; Z. anal. Ch. 18, 580; J. pr. Ch. [2] 19, 335. — — A. V. E. Young, Apparat zur Gasanalyse (aus einfachem Laboratoriumsmaterial). Amer. Ch. J. 1, 105. — — M. Liebig, Apparate zur technischen Gasanalyse. Dingl. pol. J. **233**, 396. — — J. W. Thomas, Verbesserungen an der Mc. Leod'schen Modification des Frankland-Ward'schen Apparates für Gasanalyse. Ch. Soc. J. Mai 1879, 213. — — V. Meyer und C. Meyer, Apparat zur Dampfdichtebestimmung. Berl. Ber. 12, 1112. — — v. Babo, Apparat zur Bestimmung der Gasdichte kleiner Gasmengen. Berl. Ber. **12**, 2186. — — B. Reinitzer, Apparat zur Dumas'schen Stickstoffbestimmungsmethode. Chem. Zeitg. Nr. 51, p. 769. — — W. Hankó, Apparat zur Stickstoffbestimmung von Fleischer und Nemes. Berl. Ber. **12**, 451; Z. anal. Ch. 18, 479. — — Ferd. Fischer, Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs in der Luft. Berl. Ber. 12, 1696. — — A. Gawalowski, Apparat zur gasvolumetrischen Gehaltsbestimmung der Kohlensäure. Z. anal. Ch. 18, 560. — — A. Gawalowski, Scheibler's Calcimeter, reconstruirt und für den gleichzeitigen Gebrauch als Azotometer vorgerichtet. Z. anal. Ch. 18, 244. — — F. Tschaplowitz, Neues Volumenometer. Z. anal. Ch. 18, 440. — — A. Houzeau, Gravivolumeter. Compt. rend. 88, 747; Dingl. pol. J. **234**, 127. — — A. Gawalowski, Methode grosse Massgefässe zu calibriren. C.Bl. 1879, 236. — — A. Piccini, Aräometer mit Pyknometer. Berl. Ber. **12**, 385 aus Rivista scient.-industriale. — — C. Rumann, Senkgefäss zur Bestimmung des spec. Gewichts. C.Bl. 1879, 716. — — Fr. Rüdorff, Apparat zur Bestimmung des spec. Gewichts pulverförmiger Körper. Z. anal. Ch. 18, 447; Pogg. Ann. 6, 288. — — W. Wedding, Apparat zur Bestimmung des spec. Gewichts fester Körper. Z. anal. Ch. 18, 85. (Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878.) — — F. Tschaplowitz, Apparat zur Bestimmung des spec. Gewichts. Dingl. pol. J. **234**, 127. — — Thoré, Saccharometer. Z. anal. Ch. 18, 90 aus Mondes (2) 42, 587; Pogg. Ann. 1, 471. — — H. Köhler, Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit. Dingl. pol. J. **234**, 44; Z. anal. Ch. 18, 239. — — A. van Hasselt, Apparat zur Bestimmung von Siedepunkten mit geringen

Mengen Flüssigkeit. Z. anal. Ch. **18**, 251 aus Maandblad voor Natuurwetenschappen **6**, 77, 113. — — P. Waage, Studien über das Ebullioskop. Z. anal. Ch. **18**, 417. — — Ferd. Fischer, Apparat zur Bestimmung der Verbrennungswärme. Berl. Ber. **12**, 1694. — — Engler und Haas, Apparate zur Bestimmung der Entzündungstemperatur des Petroleums. Berl. Ber. **12**, 2184. — — F. A. Jean Baptiste Graf v. Saintignon, Pyrometer. Berl. Ber. **12**, 1143. (Engl. P.) — — O. Schott, Apparat zur Jodbestimmung im Vareck. Dingl. pol. J. **234**, 45. — — A. Gawalowski, Calibrirung von Massgefässen. C.Bl. 1879, 236. — — A. Weinhold, Quecksilberdestillirapparat. Z. anal. Ch. **18**, 252 Carl's Rep. f. Exp.-Physik **15**, 1. — — Bosscha, Verbesserter Weinhold'scher Hg-Destillirapparat. Dingl. pol. J. **234**, 211. — — F. Miller, Pfaundler's Apparat zum Filtriren von Quecksilber. Dingl. pol. J. **233**, 42. — — W. F. Stock, Apparate zur Herstellung von Eisenlösungen für die Massanalyse. Dingl. pol. J. **233**, 228. — — G. Buts, Apparat zur Bestimmung des Harnstoffs mit NaOBr. Chem. Ztg. Nr. 49, p. 738. — — H. Geissler, Apparat zur Bestimmung des Wassergehaltes der Milch. D.R.P. Z. anal. Ch. **18**, 489. — — F. Tschaplowitz, Apparat zur Fettbestimmung. Z. anal. Ch. **18**, 441. — — C. Scheibler, Apparat zur Auslaugung von Zucker und andern Stoffen. D.R.P. Berl. Ber. **12**, 146. — — Feser, Lactoskop. Z. anal. Ch. **18**, 492; Pharm. Centralh. **19**, 21. — — C. H. Wolff, Colorimeter. Chem. Ztg. Nr. 47, p. 699. — — F. v. Lepel, Universalstativ für die Benutzung des Taschenspectroskops. Berl. Ber. **12**, 263. — — G. Hüfner, Spectrophotometer. Z. anal. Ch. **18**, 451; J. pr. Ch. [2] **16**, 290 (Jahresber. f. r. Ch. 1878). — — A. Vernon Harcourt, Neue Lichteinheit für die Photometrie. Z. anal. Ch. **18**, 249; Ch. News **36**, 103. — — Edgerton, Photometer mit Normallampenlicht. Polytechnic Review **5**, 161; Dingl. pol. J. **229**, 48; Z. anal. Ch. **18**, 572. — — F. Schmidt und Haensch, Polarisationsapparat. Dingl. pol. J. **232**, 135. — — H. Wild, Spiegelablesung mit Fernrohr und Scala bei Präcisionswaagen. Z. anal. Ch. **18**, 573; Dingl. pol. J. **227**, 166; Carl's Rep. f. Exp.Physik **13**, 588. — — Marx, Vorrichtung zum Versetzen des Reiters beim Wägen. Z. anal. Ch. **18**, 442.

A. W. Hofmann, **Vorlesungsversuche.** Berl. Ber. **12**, 1119. (Volumetrische Aequivalenz von Sauerstoff und Chlor. — Analyse der Salzsäure. — Wasserbildung im grossen Styl. — Experimentelle Demonstration, dass die Verflüssigung sowohl durch Druck, als

durch Kälte bewirkt wird.) — — Fr. Kessel, Vorlesungsversuch. Berl. Ber. **12**, 2305. (Verhalten von Schwefelwasserstoff zu rother rauchender Salpetersäure.) — — Böttger, Vorlesungsversuch. Zerlegung von CO^2 durch brennendes Mg. Arch. Ph. (3) **15**, 536 aus Pol. Notizbl. 1879, Nr. 19. — — Bronner, Anwendung der Hempel'schen Lampe zum Probiren von Silberlegirungen auf trocknem Wege für Vorlesungen. Z. anal. Ch. **18**, 81. — C. v. Than, Vorlesungsversuche. Berl. Ber. **12**, 1411. (Wärmeleitungsvermögen des Wasserstoffs. — Leitungsvermögen für Elektricität. — Verbrennung des Sauerstoffs im Schwefeldampf. — Unzerstörbarkeit der Materie bei chemischen Metamorphosen. — Verbreitung der Gase durch Diffusion. — Diffusion der Gase durch Colloïdmembranen.)

AUTORENREGISTER.

SACHREGISTER.

BERICHTIGUNGEN.

Zum zweiten Jahrgange (1874).

pag. 306 Zeile 10 von oben lies: Ein Dinitrotribrombenzol entsteht statt: Ein anderes Nitrotribrombenzol scheint.

» » » 11 » » streiche: zu entstehen.

» 384 » 11 » unten lies: $C^{14}H^{12}(OH)^2$ statt $C^{14}H^{12}(OH)$.

Zum dritten Jahrgange (1875).

pag. 309 Anmerk. 2 liess: Ann. Ch. **180**, 343 statt Ann. Ch. **179**, 343.

» 335 » 1 » Berl. Ber. **6**, 799 statt Berl. Ber. **8**, 799.

» » » 3 » Ann. chim. phys. [5] **5** statt Ann. chim phys. [5] **7**.

» » Zeile 7 von unten lies: [3]) statt [1]).

» 487 Columne 2 Zeile 4 von oben lies: 338 statt 238.

» » » 2 » 35 » » » 194 » 192.

» 489 » 1 » 20 » » » 194 » 192.

Zum fünften Jahrgange (1877).

pag. 201 Zeile 14 von oben lies: Behandlung des Bleisalzes mit statt: Behandlung mit

» 321 » 11 » » » 193° statt 139°.

» 335 Anmerk. 3 lies: Berl. Ber. **10**, 832 statt Berl. Ber. **10**, 823.

» 430 Zeile 17 von oben lies: Diphenyl statt Benzol.

» » nach Zeile 23 schalte ein: Durch Reduction entsteht daraus Diamidodiphensäure.

» » Zeile 25 von oben lies: Ba-salz der Nitrosäure statt Ba-salz.

» » » 26 » » » salz der Amidosäure statt salz., und Amidosäure statt Säure.

» 531 Anmerk. 10a ist einzuschalten: 10a) Berl. Ber. **10**, 2136.

» » Zeile 9 von unten lies: Laiblin [10a]) statt Laiblin.

« 615 Columne 2 Zeile 8 von oben lies: 449 statt 499.

» 617 » 2 » 34 » » schalte ein: Burkhardt; Oxyterephtalsäure 407.

» 625 » 2 » 23 » unten schalte ein: Diamidotoluol 330.

» 639 » 2 » 1 von oben lies: 449 statt 440.

Zum sechsten Jahrgange (1878).

pag. 257 Zeile 12 von unten lies: G. Magatti[6]) statt [6]).

» 358 ist die Formel der α-Kresotinsäure (Schmp. 151°) in $C^6H^3\overset{1}{CH^3}\overset{3}{COOH}\overset{4}{OH}$ umzuändern.

» 397 Zeile 3 von unten lies: pinakolin mit Natronkalk auf 300° statt Keton mit Jodwasserstoff und Phosphor.

» 409 » 9 » oben lies: Benzoylchlorid statt Benzylchlorid.

» 439 » 20 » unten » 397 statt 297.

» 481 » 6 » oben » Pyrethrum statt Pyrettirum.

» 567 Culumne 2 Zeile 19 von unten schalte ein: Dioxybenzoësäure 366.

» 572 » 1 » 5 » » lies: Cinchonichin statt Cinchonidin.

» 579 » 2 » 38 » oben schalte ein: Magatti; Phenylsenföl und SO^3 257.

Zum siebenten Jahrgange (1879).

pag. 103 Zeile 4 von oben liess: Suguira statt Sugiura.

» 112 » 3 » » » Abhandlung[2]) statt Abhandlung.

» » » 6 » » » Notiz[3]) statt Notiz[2]).

» 130 » 13 » unten » Böttger statt Böttcher.

» 184 » 11 » » » $C^6H^5—CH=C{<}^{CH^2—CH^3}_{COOH}$ statt $C^6H^5—CH={<}^{CH^2—CH^3}_{COOH}$.

» 219 » 17 » oben » Eine isomere Säure, die Methyloxyglutarsäure (pag. 149) entsteht statt Dieselbe Säure entsteht auch.

» 411 Anmerk 4 lies: P. A. Nro. 10509; D. P. 11857.

» 412 » 1 » P. A. Nro. 10789; D. P. 11858.

» 436 » 6 » Arch. sc. ph. nat. [3] **2**, 426 statt Arch. sc. ph. nat. [2] **2**, 426.

» 454 Zeile 17 von unten lies: Diamidophtalophenon statt Diamidptophenon.

Druck von H. Laupp.

